

Halbjahresbericht II/1983

1. 7. 1983 – 31. 12. 1983



Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Halbjahresbericht II/1983

1. 7. 1983 – 31. 12. 1983

Inhalt	Seite
Zusammenfassung	1
1. Programmpunkt 3.1 Rechenprogramme, Studien, Versuchsbetreuung EVA II/ADAM II	4
2. Zu Programmpunkt 3.2 Laborversuche zur Methanisierung	4
3. Zu Programmpunkt 3.4 Technische Versuche zur Methanspaltung und Methanisierung (EVA I/ADAM I)	9
3.1 Arbeiten an EVA I	9
3.2 Methanisierungsanlage ADAM I mit IRMA	16
4. Zu Programmpunkt 3.5/6 Vorplanung, Bau und Betrieb einer großen Spaltrohranlage EVA II sowie einer dazu passenden Methanisierungsanlage ADAM II	19
4.1 Wartungs- und Änderungsarbeiten, Fortsetzung des Versuchsbetriebes von EVA II/ADAM II	19
4.2 Ergebnisse der Betriebsperiode Herbst 1983 der Versuchsanlage EVA II/ADAM II	26
4.2.1 Zeitlicher Verlauf des Versuchsbetriebes	26
4.2.2 Übersicht über das Versuchsprogramm	28
4.2.3 Abhängigkeiten der Meßergebnisse von Systemparametern	34
4.2.4 Ergebnisse der ADAM II-Anlage	48
5. Zu Programmpunkt 3.8 Untersuchung metallischer Werkstoffe	57
5.1 Zeitstandversuche	57
5.2 Korrosion im HTR-Helium	61
5.3 Plastoermüdung	64

Zusammenfassung

1. Zu 3.1

Studien, Versuchsbetreuung, Rechenprogramme
EVA II/ADAM II

Es wird auf Kapitel 4.2 verwiesen.

2. Zu 3.2

Laborversuche zur Methanisierung

Es wird ein Wärmeflußkalorimeter (DSC) beschrieben, das zeitsparende und kostengünstige Katalysatoruntersuchungen, vor allem auch zur Kinetik der Methanisierung, gestattet.

3. Zu 3.4

Technische Versuche zur Methanspaltung und
Methanisierung (EVA I/ADAM I)

Arbeiten an EVA I

In EVA I wurde ein Vergleichsversuch zum Scheibenkatalysator an einer von BASF gelieferten Raschigring-Schüttung gefahren.

Das wichtigste Ergebnis ist, daß man bei der Raschigring-Schüttung bei gleichem Umsatz im Vergleich zum Scheibenkatalysator die Heliumeintrittstemperatur um 37 °C absenken könnte. Der Druckverlust der Schüttung hingegen ist um 5 bar erhöht.

ADAM I mit IRMA

Die Pilotexperimente mit einer Kombination von gekühlten und adiabaten Reaktoren ohne Produktgasrückführung wurden vorbereitet und schließlich im Januar und Mai 1984 erfolgreich durchgeführt.

Das Rechenprogramm META wurde weiterhin verbessert.

4. Zu 3.5/6

EVA II/ADAM II

Wartungsarbeiten, Versuchsbetrieb

Während des Anlagenstillstandes vor dem Herbstbetrieb 83 wurde der im Rahmen des Gesamtprogramms vorgesehene Katalysatorwechsel durchgeführt. Die mittlere Arbeitszeit pro Rohr betrug etwa 12 h für das Absaugen und etwa 5 h für das Neufüllen. Vorsorgliche Arbeitsschutzmaßnahmen hatten den Erfolg, daß bei keinem der eingesetzten Mitarbeiter der nachweisbare Nickelgehalt im Urin den Wert von 2 ng/ml überstieg.

Bei einem Ausbau des Spaltrohrbündels zeigte sich, daß die aus dem Werkstoff 1.4878 gefertigten Baffles im Fahrbetrieb im unteren Rohrbündelbereich deformiert waren. Das untere Baffle wurde durch ein neues aus dem Werkstoff Incoloy 800 H ersetzt.

Außerdem wurden die Verdrängerrohre aus der Bündelkonstruktion entfernt, ohne daß sich beim späteren Versuchsbetrieb an der gesamten Wärmeübertragungsleistung etwas änderte.

Nach Beseitigung einiger Leckagen zu Beginn des Versuchsbetriebes im Herbst 83 verlief der Fahrbetrieb über 5 Wochen praktisch störungsfrei.

Ergebnisse der Betriebsperiode Herbst 1983

Das Parameterfeld wurde in dieser letzten Fahrperiode deutlich erweitert.

Druckabsenkungen bis 15 bar wurden vorgenommen, und das H_2O/CH_4 -Verhältnis variiert bis zu Werten von 2/1.

Die Abhängigkeiten der Meßergebnisse von den Systemparametern wurden über sämtliche Betriebsperioden ausgewertet und dargestellt.

ADAM_II

Auffällig war die deutliche Verschiebung des Temperaturprofils im 1. Reaktor zwischen der dritten und vierten Betriebsperiode.

Nachuntersuchungen zur Klärung dieser Katalysatordesaktivierung sind im Gange.

5. Zu 3.8

Untersuchung metallischer Werkstoffe

Zeitstandversuche

Die Prüfprogramme wurden ohne technische Störungen fortgeführt.

Folgende Testzeiten sind in PNP-Standardhelium erreicht:

bei 800 °C	35.000 h
850 °C	35.000 h
900 °C	26.000 h
950 °C	28.000 h

Im Prozeßgas wurden maximal 27.000 h an Incoloy 800H, 18.000 h an Hastelloy X und Nimonic 86 und 10.000 h an Inconel 617 erreicht.

Die Untersuchungen an Manaurite 36x wurden nach 23.000 h abgeschlossen.

1. Zur Programmpunkt 3.1

Versuchsbetreuung EVA II/ADAM II unter 4.2 dargestellt

2. Zur Programmpunkt 3.2

Laborversuche zur Methanisierung

Test im Differential Scanning Calorimeter (DSC)

Im IRB wurde 1980 ein Hochdruck-DSC der Firma Du Pont für Katalysatoruntersuchungen in Betrieb genommen. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Wärmeflußkalorimeter, dessen Meßgröße die Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einer inerten Referenz ist. Diese Temperaturdifferenz steht in einem direkten Zusammenhang zur in der Probe freigesetzten bzw. verbrauchten Wärme. Da alle physikalischen und chemischen Umwandlungen mit einer Wärmetönung verbunden sind, hat dieses Gerät naturgemäß einen großen Anwendungsbereich. Ein Gebiet, auf dem die Möglichkeiten des Gerätes bisher nicht voll ausgeschöpft wurden, sind Katalysatoruntersuchungen zur

- Aktivität (Reaktionskinetik),
- Desaktivierung,
- Reduktion,
- Passivierung,
- Vergiftung und
- Regeneration.

Schwierigkeiten der Signalinterpretation stellten bisher eine Hürde dar, die nur durch eine detaillierte Kenntnis der Transportphänomene im Meßsystem umgangen bzw. übersprungen werden kann.

Das Herz der Du Pont-Wärmefluß-DSC ist die Constantanscheibe, welche auf zwei symmetrisch angeordneten Plattformen Probe und Referenz trägt.

Sie dient:

- a) als Hauptpfad des Wärmetransportes zwischen Meßblock, Probe und Referenz und
- b) als ein Teil der Chromel-Constantan Flächenthermoelemente, die für die Aufnahme des eigentlichen Meßsignals, der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Plattformen, verantwortlich sind.

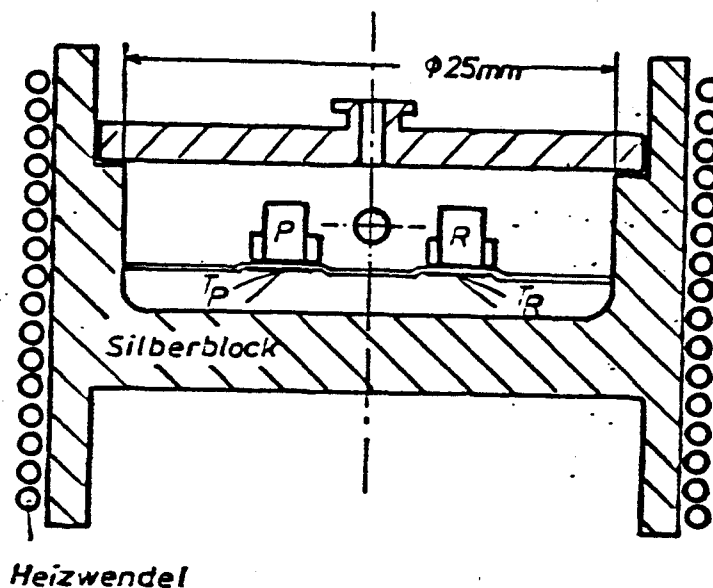


Bild 2.1: Querschnitt DSC-Zelle

Den Meßraum umschließt ein temperaturgeregelter beheizter Silberblock, dessen Arbeitsbereich von der isothermen Fahrweise bis zur dynamischen linearen Heizrate von 100 °C/min reicht (zeitliche Linearität bzgl. Blocktemperatur).

Für Versuche, die mit einer Umwandlung der Gasatmosphäre verbunden sind (Reaktionskinetik), ist es möglich, der Meßzelle bis zu 200 ml/min Frischgas zuzuführen. Das Gas tritt durch eine Öffnung in der Deckelmitte ein und verläßt den Probenraum durch eine Mantelbohrung. Die Zuführung sowie der maximale Mengenstrom sind so ausgelegt, daß das Gas mit Blocktemperatur die Zelle erreicht.

Das System arbeitet im Temperaturbereich 20 - 600 °C und im Druckbereich 0 - 70 bar. Für das Intervall 0 -1 bar ist der Anschluß für eine zusätzliche Vakuumpumpe vorgesehen.

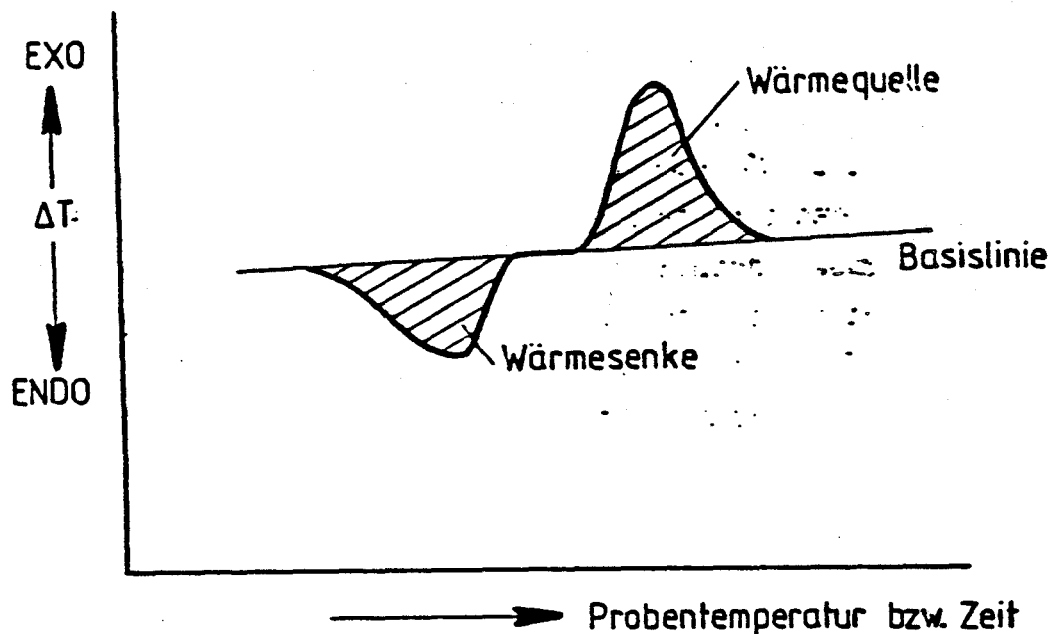


Bild 2.2: Prinzipielle Signaldarstellung

Das Meßprinzip ist zunächst recht einfach. Findet auf der Probe-seite ein endothermer Vorgang statt, stellt sich proportional zum benötigten Wärmestrom eine negative Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz ein; umgekehrt beim exothermen Vorgang. Einen sinnvollen Einsatz des Gerätes auf dem Gebiet der Katalyse zeigt der folgende Versuch.

In einem Reaktionsrohr wurde über 100 Stunden ein Methanisierungskatalysator getestet. Ziel solcher Untersuchungen ist es, Aussagen über die Stabilität machen zu können. Qualitativ äußert

sich eine Katalysatoralterung in einer Verschiebung des Temperaturmaximums zum Rohrende über der Zeit (siehe Bild 2.3). Für eine quantitative Auswertung bietet sich nun das DSC an. Hierzu wurden Katalysatorpellets aus drei Teilbereichen des Reaktionsrohres untersucht. In diesen Zonen (1,2,3) erfuhr das Katalysatormaterial unterschiedliche Belastungszustände, die sich in der Alterung (Aktivitätsverlust) äußern. Diese Proben wurden verglichen mit einem frischen Katalysatorpellet; die DSC-Signale zeigen nun quantitativ die Restaktivität des Materials im Vergleich (Bild 2.3c).

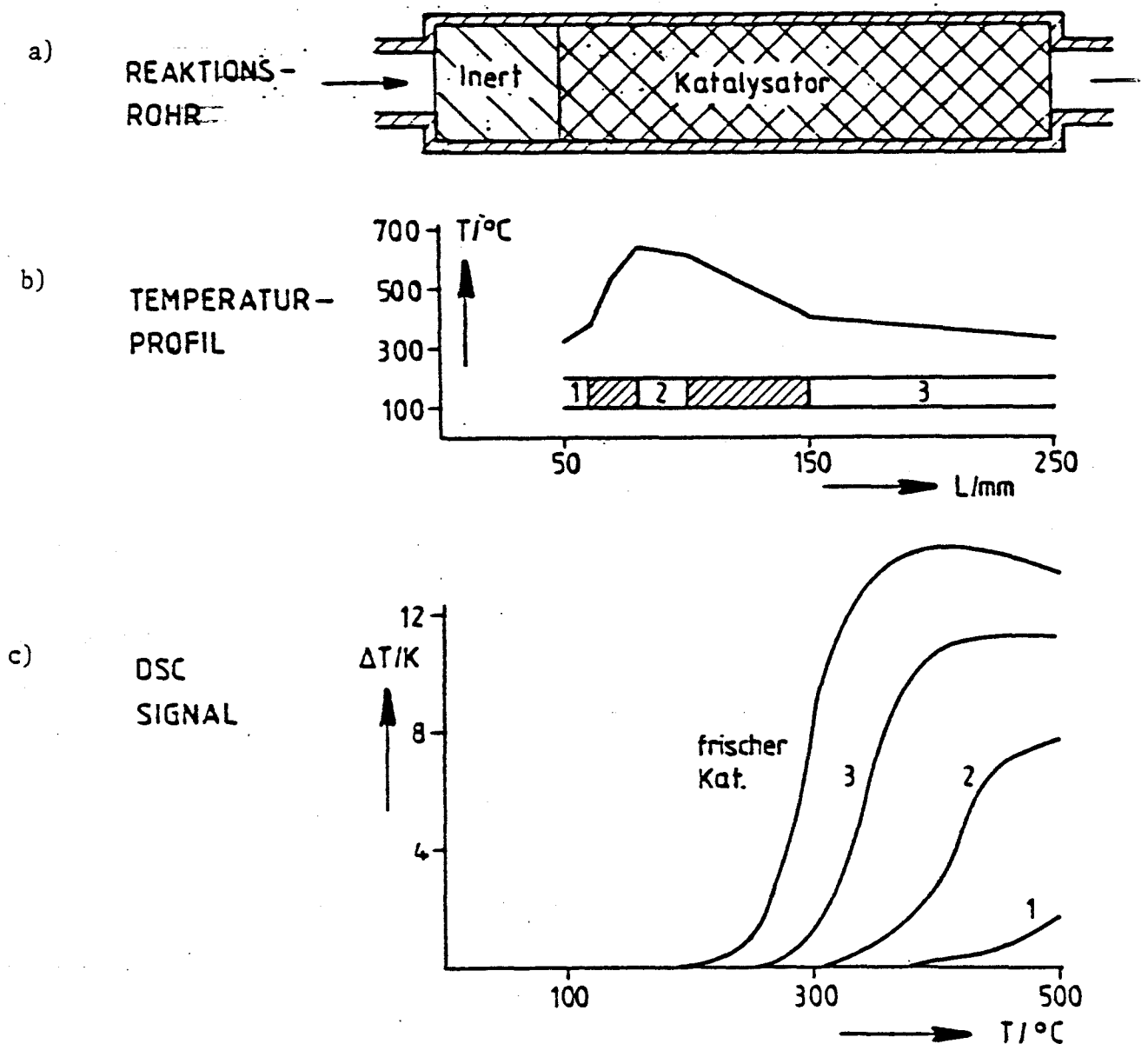


Bild 2.3: Beispiel für den DSC-Einsatz zur Katalysatoruntersuchung

Wie erwartet, zeigt der benutzte Katalysator gegenüber dem frischen einen merklichen Aktivitätsverlust; ferner erkennt man, daß die ungünstigen Bedingungen bezüglich der Desaktivierung im ersten Abschnitt des Reaktionsrohres liegen. Dies sind nur zwei augenfällige Ergebnisse der DSC-Versuche, deren quantitative Auswertung dem Experimentator eine detaillierte Kenntnis der Möglichkeiten und Grenzen des untersuchten Katalysators vermittelt.

Die Grenzen dieser Meßmethode werden vorgegeben durch die Güte der jeweiligen Kalibrierung. Der Eichfaktor K , der den Schluß auf die Reaktionswärme R zuläßt ($R = K T$) hängt ab von den Versuchsbedingungen. K ist Funktion

- der Gaszusammensetzung,
- der Temperatur,
- des Druckes,
- der Probenanordnung,
- der Probengeometrie
- und der Stoffwerte des zu untersuchenden Materials.

Da gerade im Hinblick auf Kinetikuntersuchungen die ersten drei Einflußgrößen ständig verändert werden, wird der Kalibrieraufwand recht groß. Für jede Kombination der Versuchsparameter müßten Eichversuche (Schmelzwärme von reinen Metallen, Wärmekapazität von Saphir) durchgeführt werden, ein im Gegensatz zum eigentlichen Experiment zeitlich sehr aufwendiges Verfahren. Ein neuer Weg zur Gerätekalibrierung eröffnet sich durch die systematische Untersuchung des Wärmetransportes in der Meßzelle. Ist der funktionelle Zusammenhang der Größe K von den o.a. Versuchsparametern bekannt, reduziert sich ihre Bestimmung auf das Anwenden empirisch ermittelter Gleichungen. Diese Untersuchungen sind Gegenstand einer Dissertation im IRB; erste Ergebnisse zeigen, daß dieser Weg möglich ist und damit der Zeitaufwand für solche Experimente um ein Vielfaches zurückgeschraubt werden kann.

Über die Lösung des Kalibrierproblems öffnet sich dem Wärmeflußkalorimeter somit eine weites Feld zeitsparender und kostengünstiger (kleine Probenmengen, niedrige Gasströme) Katalysatoruntersuchungen.

3. Zu Programmpunkt 3.4

Technische Versuche zur Methanspaltung und Methanisierung (EVA I/IRMA)

3.1 Arbeiten an EVA I

Vergleich Scheibenkatalysator-Raschigringschüttung

Der von der BASF in Zusammenarbeit mit Interatom entwickelte Formkatalysator wurde bekanntlich in zwei Versuchsreihen in EVA I getestet. Die Experimente wurden in den NFE-Halbjahresberichten II/82 und I/83 beschrieben. Bei diesen Experimenten wurden die etwas verschiedenen Scheibenkatalysatortypen II/1 und II/2 eingesetzt. In einer im Dezember 1983 durchgeführten 3. Versuchsserie kam der von BASF gelieferte Raschigring-Schüttkatalysator G1-25 mit den Abmessungen: $d_a = 12,7$; $l = 9,5$ und $d_i = 4,8$ mm zum Einsatz. Ein Reformerrohr mit Originalabmessungen wurde - von der nuklearen Erhitzung des Heliums abgesehen - jeweils unter den in Planung vorgesehenen thermohydraulischen Bedingungen getestet. Zur Absicherung der Versuchsergebnisse wurden verschiedene Lastfälle wiederholt gefahren. Hauptaugenmerk galt folgenden Phänomenen:

1. Methan-Umsatz in Abhängigkeit vom dazu erforderlichen Aufwand, gekennzeichnet durch die Helium-Temperaturen und -Durchsätze.
2. Druckverlust im Prozeßgassystem im Hinblick auf Verringerung der Kompressionsarbeit.
3. Katalysatorwechsel mit Blick auf den erforderlichen Fertigungs- und Zeitaufwand.

Ein abschließender Vergleich der Versuchsergebnisse bei Scheibenkatalysatoren in Relation zur konventionellen Raschigring-schüttung erfolgte in einem internen Bericht der KFA /1/. Bei diesem Vergleich wurden zunächst Rechenergebnisse für Raschigringschüttungen herangezogen, die unter den gegebenen Randbedingungen mit dem Reformerprogramm der KFA ermittelt worden sind. Dabei wurde von der Verwendung relativ kleiner Raschigringe (Girdler G 56-H: 10 x 10 x 4) ausgegangen.

Ein schwieriges und viel diskutiertes Problem stellt die zeitliche Abnahme des Umsatzes dar, die beim Typ II/1 relativ gering war, aber bei Typ II/2 Werte bis zu 6 %-Punkten annahm. Der Zeitraum der Experimente erstreckte sich über ca. 3 Wochen. Umsatzeinbußen infolge Katalysatoralterung werden auch an konventionellen Katalysatoren beobachtet, allerdings nicht in so kurzen Zeiträumen. Ein Hinweis auf die um den Faktor 2-3 kleinere geometrische Oberfläche des Scheibenkatalysators gegenüber der Raschigringschüttung sei erlaubt.

Nachuntersuchungen am Katalysator(bruch)material lieferten keine Erklärung für das Alterungsphänomen, obwohl die Scheibentypen vom äußeren Eindruck her recht verschieden in ihrer Oberflächenstruktur waren.

Zur Absicherung der Rechenergebnisse und zum Abschluß der Diskussion über das von der BASF verwendete Katalysatormaterial wurde ein Versuch mit einer von BASF gelieferten Raschigring-schüttung durchgeführt. Dabei wurde das bisher für Scheibenkatalysator-Experimente eingesetzte Spaltrohr mit praktisch derselben Meßinstrumentierung verwendet.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse des "Raschigring-Versuchs",

Dezember '83

Tabelle 3.1 zeigt einen Vergleich von gemessenen und gerechneten Daten für die Auslegungsbedingungen lt. GHT/INTERATOM-Konzept für das PNP-Projekt. Am auffälligsten sind die Unterschiede im Druckverlust und im Umsatz (siehe dazu auch die Tabelle 3.2). Wollte man bei der Raschigring-Schüttung den gleichen Umsatz einstellen wie beim Scheibenkatalysator, so könnte man bei sonst unveränderten Randbedingungen die Heliumeintrittstemperatur um 37 °C absenken. Das mit Raschigring-gefüllten Körben ausgerüstete Spaltrohr nimmt im Vergleich eine mittlere Position ein.

Zu 1: CH₄-Umsatz

Eine auf den ersten Blick schlüssige Bewertung von Versuchsergebnissen, die an zwei konkurrierenden Systemen - hier neuartiger

Scheibenkatalysator, dort konventionell bewährter Raschigring - gewonnen wurden, ist nicht einfach. Tabelle 3.1 zeigt typische Versuchsergebnisse (MP 743), die unter stationären Bedingungen beim Einsatz von Scheibenkatalysatoren des Typs II/1 gewonnen wurden. Rechenergebnisse für ein Spaltrohr mit einer Raschigring-Schüttung (10 x 10 x 4), unter der Voraussetzung gleicher helium- und prozeßgasseitiger Eintrittsbedingungen, sind in der folgenden Zeile aufgeführt. In den folgenden Zeilen findet man Meßergebnisse des "Raschigring-Versuchs" (G 1-25; 12,7 x 9,5 x 4,8) vom Dezember 1983. In diesen Zeilen sind die Versuchsergebnisse aufgeführt, die bei vergleichbaren Eintrittsbedingungen (MP 839) bzw. vergleichbarem Umsatz (MP 845) zum Meßpunkt 743 erzielt wurden. Man erkennt, daß im erstgenannten Fall der CH_4 -Umsatz von 56,7 auf 63,5 Prozent zunimmt. Aus der vierten Zeile geht hervor, daß unter der Voraussetzung gleichen CH_4 -Umsatzes die Helium-Eintrittstemperatur beim Raschigring bei unverändertem Helium-Durchsatz von 940 auf 903 °C abgesenkt werden kann. Dieser Wert verringert bzw. erhöht sich bei höherem bzw. niedrigerem Helium-Durchsatz.

Bei den Scheibenkatalysator-Versuchen im Dezember 1982 hatte sich bereits gezeigt, daß ein 800 °C entsprechendes Gleichgewichtsgemisch erst erreicht wird, wenn das Prozeßgas eine um 40 K höhere Temperatur aufweist. Bei der Raschigringschüttung liegt die erforderliche Überhitzung bei ca. 10 °C. Weniger bedeutend ist der Umstand, daß wegen der beim Scheibenkatalysator erforderlichen höheren Spaltendtemperatur dem Prozeßgas z.B. 5 Prozent mehr Wärme zugeführt werden muß, als bei der Raschigringschüttung. Eine entsprechende Gegenüberstellung gemessener und gerechneter Werte für eine höhere Spaltendtemperatur enthält der zweite Datenblock in Tabelle 3.1.

Bei genauerem Hinsehen findet man, daß die an der Raschigring-schüttung gemessenen Daten etwas günstiger liegen als die berechneten. Begründet wird dieses Ergebnis mit der anderen Katalysatorgeometrie und den Fehlertoleranzen bei den Rechnungen und beim Experiment.

Zu 2.: Druckverlust

Der Tabelle 3.1 ist ebenfalls zu entnehmen, wie die Druckverhältnisse im Spaltrohr sind. Beim Raschigring mußte der Eintrittsdruck um ca. 5 bar angehoben werden, um am Ende der Schüttung den gleichen Austrittsdruck von 39 bar erreichen zu können wie bei den Scheiben. Bei der Einschätzung des Aufwandes für die Überwindung des höheren Druckverlustes bei der Raschigring-schüttung muß beachtet werden, daß die Druckerhöhung des Dampfes (80 % des Frischgases) eine unerhebliche Leistungserhöhung der Kesselspeisepumpe erfordert.

Die Kompressorleistung für die Druckerhöhung des Erdgases muß allerdings um etwa 11 Prozent erhöht werden.

Zu 3.: Katalysatorwechsel

Der Einbau und Ausbau der ca. 14 m langen Scheibenkatalysatorsäule verliefen bei beiden Typen II/1 und II/2 problemlos. Angesichts des überzeugend demonstrierten reibungslosen Katalysatorwechsels sollten die erforderlichen Mehrkosten für die präzise Innenbearbeitung der Spaltrohre, die Fertigung des Scheibenkatalysators und Montage nicht unerwähnt bleiben.

Der Ausbau der im Dezember verwendeten Raschigringschüttung soll im März 1984 erfolgen, da zwischenzeitlich eine weitere Versuchsserie mit anderer Zielsetzung (NFE-System EVA I - IRMA) durchgeführt werden soll. Beim Ausbau soll das von KFA/IRB entwickelte und erprobte fluiddynamische Verfahren /2/ zum Katalysatorwechsel eingesetzt werden.

/1/ H. Fedders, E. Riensche

EVA I-Versuche mit Scheibenkatalysatoren
IB-18-83, KFA-IRB

/2/ H. Fedders, P. Cremer

Fluiddynamisches Verfahren zum Katalysatorwechsel
bei Rohrreaktoren
Jül-Spez-231 (1983)

Tabelle 3.1

Vergleich von Versuchs- und Rechenergebnissen

			H E L I U M					
Katalysator	Datum	Meßpunkt	\dot{M}	P	T	T	ΔT	\dot{Q}
		Nr.	kg/s	14 m bar	14 m °C	0m °C	0...14 m grd	0...14 m kW
Scheiben II/1	27.11.82	743	0,202	40,1	940	668	272	285
Raschigringe 10x10x4 mm	gerechnet		0,202	40,1	940	646	294	308
" 12,7x9,5x4,8 mm	11.12.83	839	0,201	40,1	943	644	299	312
" "	13.12.83	845	0,207	40,1	903	640	263	283
Scheiben II/1	28.11.82	744	0,268	40,1	946	714	232	323
Raschigringe 10x10x4 mm	gerechnet		0,268	40,1	946	696	250	348
" 12,7x9,5x4,8 mm	9.12.83	835	0,277	40,1	947	696	251	361
" "	10.12.83	836	0,256	40,1	948	683	265	352
" "	12.12.83	843	0,266	40,1	919	684	235	325

Tabelle 3.1

P R O Z E S S G A S												
Meßpunkt	H ₂ O : C	\dot{V}_{Erd}	P	ΔP	ΔP	T	T	T _{IR}	U _{CH₄}	Approach	γ_{CH_4}	
Nr.		Nm ³ /h	14 m bar	Kat. bar	Kat.+IR+Rek. bar	0m °C	14 m °C	0m °C	EVA AUS %	T(14m), Gas(EVA/Aus) %-Punkte	grd	EVA AUS mol%
743	4,01	165	38,8	2,9	4,5	569	806	661	56,7	11,0	41	11,7
gerechnet	4,01	165	38,8	7,5		569	796	630	62,8	1,9	7	9,5
839	3,93	167	38,5	7,5	10,2	570	797	640	63,5	1,5	5	9,2
845	3,93	168	38,6	7,5	10,5	569	779	633	56,8	2,9	10	11,6
744	4,01	165	38,8	3,0	4,8	598	835	691	65,3	10,0	41	8,8
gerechnet	4,01	165	38,8	8,0		598	833	677	72,7	1,6	6	6,5
835	3,92	167	38,6	8,1	10,9	598	838	673	75,1	0,3	1	5,8
836	3,93	167	38,8	7,7	10,6	591	829	665	73,0	0,1	0	6,4
843	3,93	168	38,6	8,1	11,3	599	812	664	67,0	1,9	7	8,2

Varianten der Katalysatoranordnung	Raschigring-schüttung 12,7 x 9,5 x 4,8	Scheiben-katalysator	Katalysator-korb
An das Prozeßgas abgegebener Wärmestrom	kW 312	285	ca. 297
Druckverlust in Katalysatorsäule (bar)	(7,5)	(2,9)	(ca. 3,3)
Spaltendtemperatur °C	797	806	ca. 786
Approach % (°C)	1,5 (5)	11,7 (41)	ca. 2 (8)
CH ₄ -Umsatz %	63,5	56,7	ca. 60,5
für gleichen Umsatz mögliche Absenkung der Helium-Temperatur	°C 37	—	°C ca. 20

- Randbedingungen:
- gleiche Spaltrohrabmessungen
 - gleiche Helium-Eintrittstemperatur
 - gleicher Helium-Druck
 - gleicher Helium-Massenstrom
 - gleiche Prozeßgaszustände am Spaltrohr-Eintritt m, $H_2O/CH_4 = 4$
 - gleicher Prozeßgasdruck am Ende der Katalysatorsäule

Tabelle 3.2: Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme

3.2 Methanisierungsanlage ADAM I mit IRMA

Die Arbeiten zur Methanisierung im Berichtszeitraum II/83 waren ausgerichtet auf den Aufbau der Pilot-Experimente mit einer Kombination von gekühlten und adiabaten Reaktoren ohne Produktgasrückführung; dabei wurde erstmalig ein im IRB entworfener gekühlter Methanisierungsreaktor zur Speisewasservorwärmung installiert. Das Fließbild zeigt den Referenzfall für das von KFA/RBW patentierte Kombi - Verfahren, wie es Ende Januar 1984 im IRB erfolgreich demonstriert werden konnte. Ergebnisse hierzu werden im NFE - Abschlußbericht dargestellt.

Gleichzeitig wurden in Zusammenarbeit mit H. Topsoe A/S alle Vorbereitungen für das Ejektor - Kombi - Verfahren getroffen, wie es im Mai 1984 im IRB demonstriert werden soll (siehe Fließbild).

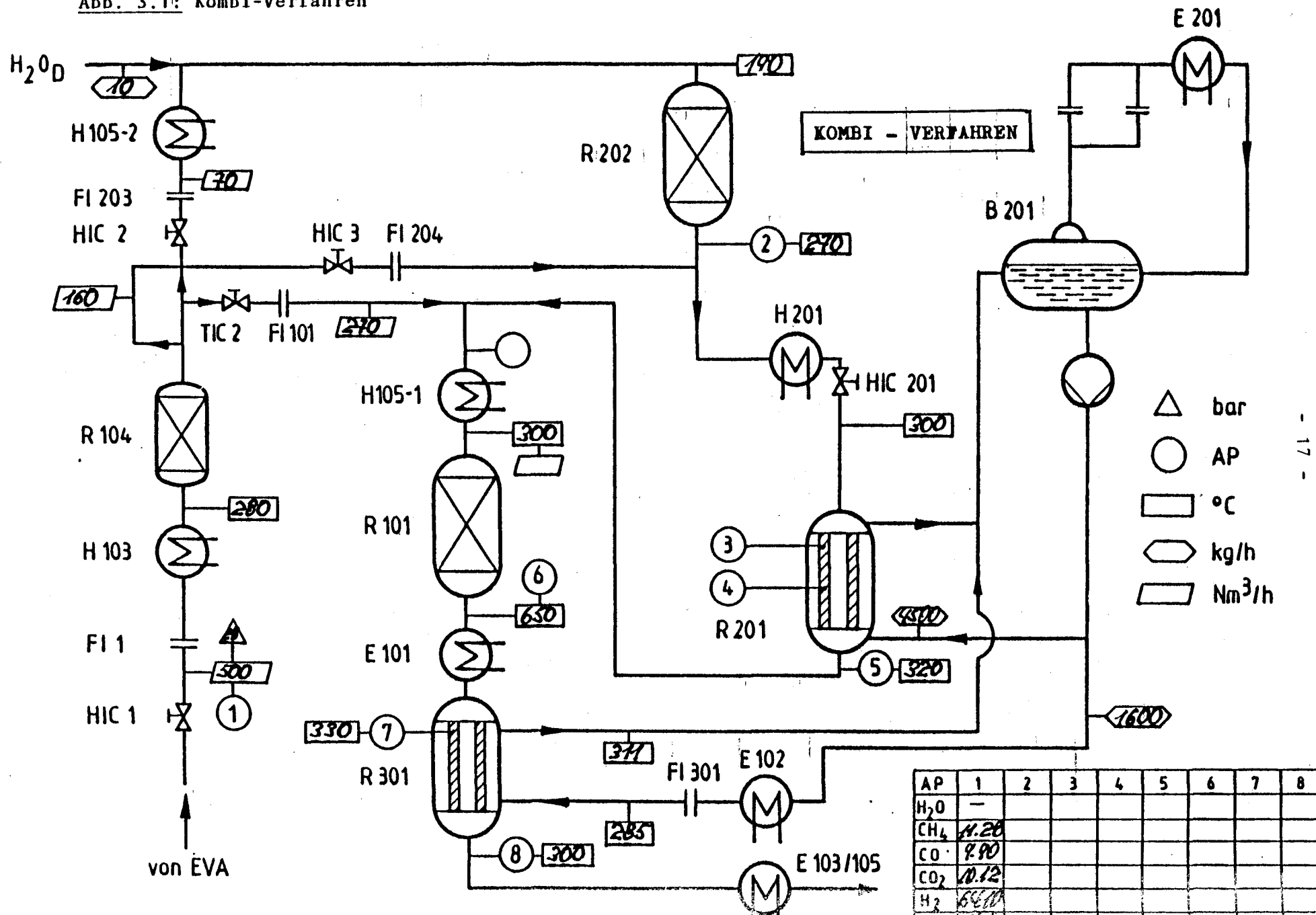
Die Auswertungen der IRMA - Experimente von 1982 und 1983 und die im Berichtszeitraum durchgeführten Laborexperimente mit hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen dienen der Verbesserung des Methanisierungsmodells META, insbesondere im Bereich der Kinetik bei fortgeschrittenem Umsatz und Temperaturen zwischen 300 und 400 °C. Zusammenfassende Ergebnisse werden im NFE - Abschlußbericht dargestellt. An dieser Stelle soll nur der Fortschritt der Arbeiten am DSC zur Entwicklung der Meßmethode kurz erläutert werden.

In Zusammenarbeit mit der NFE - Projektleitung wurde ein erster Entwurf für eine automatische IRMA erarbeitet. Dabei wird der Versuch unternommen, die in jahrelanger Arbeit zusammengetragenen Labor- und Pilotbetriebs-Erkenntnisse zur Methanisierung für die Auslegung eines Verfahrens zu nutzen, auf dessen Basis ein Stadtbereich mit Warmwasser zu Heizzwecken versorgt werden kann. Ergebnisse zur Verfahrensauslegung sollen im NFE - Abschlußbericht dargestellt werden.

Mit großem Zeitaufwand wurde im Berichtszeitraum die erste Fassung eines Berichtes als Zusammenfassung aller Erkenntnisse zur Methanisierung, wie sie im NFE - Projekt erarbeitet wurden, entworfen. Der Bericht liegt der NFE-PL vor.

Abschließend möchten wir uns recht herzlich für die konstruktive und kollegiale Mitarbeit von Herrn M. Vorwerk und Herrn H.J.R. Schiebahn bedanken, die jahrelang als RBW-Mitarbeiter im IRB zum Erfolg der Arbeiten wesentlich beigetragen haben. Beide Herren verließen die KFA im Berichtszeitraum.

Abb. 3.1: Kombi-Verfahren



4. Zu Programmpunkt 3.5/6

Vorplanung, Bau und Betrieb einer großen Spaltrohranlage
EVA II sowie einer dazu passenden Methanisierungsanlage
ADAM II

4.1 Wartungs- und Änderungsarbeiten, Fortsetzung des Versuchsbetriebes von EVA II/ADAM II

Die weitere Zeit des Anlagenstillstandes wurde zunächst im wesentlichen durch den noch im Rahmen des Gesamtprogramms vorgesehenen Katalysatorwechsel im Spaltrohrbündel beansprucht. Die Entleerung der Rohre erfolgte nach dem erprobten Absaugverfahren. Bei der Wiederbefüllung wurden 3 Rohre mit altem, der Rest mit frischem Katalysator versehen. Die mittlere Arbeitszeit pro Rohr betrug etwa 12 h für das Absaugen und etwa 5 h für das Neufüllen. Diese Arbeiten erforderten aufgrund der erschwerten Arbeitsbedingungen in der räumlich begrenzten Haube des RSO und der zusätzlichen Inhalationsgefährdung durch freigesetzten Nickelstaub ein besonderes Maß an Umsicht und Sorgfalt vom eingesetzten Personal und konnten nur unter besonderem Körper- und Atemschutz durchgeführt werden. Diese vorsorglichen Arbeitsschutzmaßnahmen hatten den Erfolg, daß nach Abschluß der Katalysator austauscharbeiten bei keinem der eingesetzten Mitarbeiter der nachweisbare Nickelgehalt im Urin den Wert von 2 ng/ml überstieg. Er lag damit innerhalb der bei jedem Menschen analytisch nachweisbaren Spurenkonzentration von 1-4 ng/ml.

Neben diesen Arbeiten am Spaltrohrbündel mußten eine größere Anzahl von Wiederholungsprüfungen an Druckbehältern der Anlage durchgeführt werden. Ferner wurden alle noch nicht ertüchtigten heißgehenden Ventile der Helium-Reinigungsanlage ausgebaut und zur Umrüstung auf Vespel bzw. PTFE-Dichtungen an die Lieferfirma verschickt. Desgleichen waren der Methanvorwärmer (E-103) und der Speisewasservorwärmer (E-104) ausgebaut und zum Einbau von Schweißlippendichtungen zum Hersteller gebracht worden.

Ende August konnte mit dem Anschweißen der etwa 300 mm langen Strömungsführungsrohre an die Heizleiter im Helium-Erhitzer begonnen werden. Gleichzeitig wurden die oberen Auflagen der Kohlesteinstützsäulen nachgearbeitet und diese, nach Einbau, in der Tragplatte zusätzlich verstiftet.

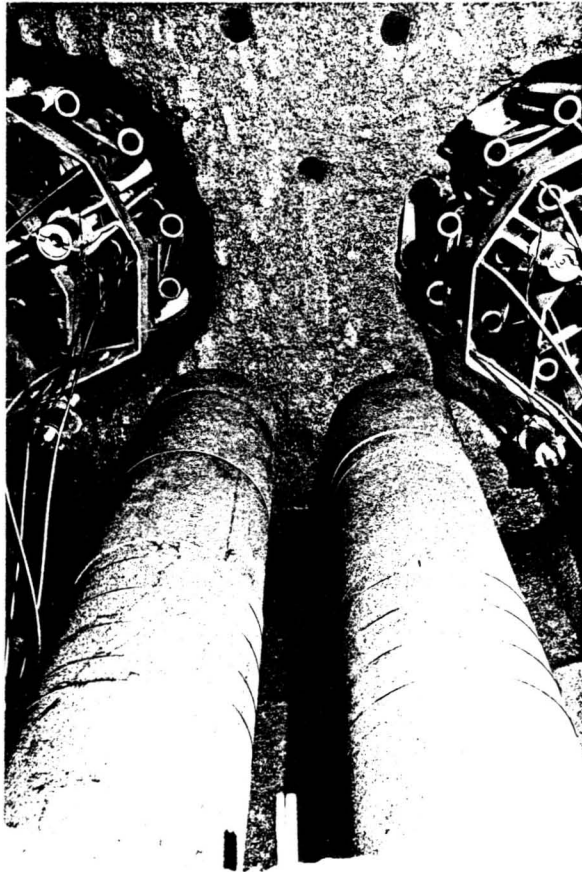


Abb. 4.1:

Blick auf 2 der reparierten Kohlesteinsäulen und auf Ausschnitte der Thermoelementhalterungen mit verlängerten Heizleiterrohren.

Für das im Juni aus Mittelposition gezogene Spaltrohr wurde Anfang September ein neues eingesetzt. Bis auf die letzten 150 mm vor dem Endsitz ging das Einführen leicht und ohne erkennbares Anstreifen an den diversen Baffleöffnungen vonstatten.

Eine zunächst nicht eingeplante Arbeit größeren Ausmaßes am RSO ergab sich dann Ende September aus der Notwendigkeit heraus, daß Spaltrohrbündel zur eingehenden Inspektion auszubauen. Fotos und verschiedene Längenmessungen, die nach Ziehen des zentralen Spaltrohres durch die entstandene Öffnung ausgeführt worden waren, hatten nach sorgfältiger Auswertung Anlaß zur Annahme gegeben, daß Deformationen im unteren Bafflebereich eingetreten sein mußten. Der Entschluß zum Ausbau des Spaltrohrbündels wurde daraufhin kurzfristig gemeinsam von Projekt- und Betriebsleitung getroffen. Die Annahme von eingetretenen Baffledeformationen wurden dann auch am ausgebauten Spaltrohrbündel vollauf bestätigt.

Die aus dem Werkstoff 1.4878 (x12CrNiTi 18/9) gefertigten Baffles waren im Fahrbetrieb bei Eintrittstemperaturen des heißen Heliums im unteren Rohrbündelbereich zwischen 900°C und 950°C deutlich über die für dieses Material zulässige Festigkeitsauslegung beansprucht worden. Dadurch hatte sich vor allem das untere Baffle unter der auf ihm ruhenden Stützlasterlast von ca. 5,5 t aus der Masse der hier verankerten 72 Verdrängerrohre und der Hüllrohre der 7 Zuganker soweit verformt, daß die gesamte Bafflekonstruktion des Rohrbündels sich um 40 mm abgesenkt hatte.

Zur Schadensbehebung wurde das untere Baffle durch ein neues aus dem Werkstoff Incoloy 800 H ersetzt. Vor dem Auswechseln wurden außerdem sämtliche Verdrängerrohre aus der Bündelkonstruktion entfernt. Da diese Verdrängerrohre entgegen der ursprünglichen Konstruktionsplanung nachträglich aus Gründen einer erwarteten besseren Wärmeübertragung eingezogen worden waren, war es zur Vervollständigung der gewinnbaren Erkenntnisse aus dem zu Ende gehenden NFE-Versuchsprogramm mehr als sinnvoll, den letzten Fahrbetrieb ohne sie zu fahren.

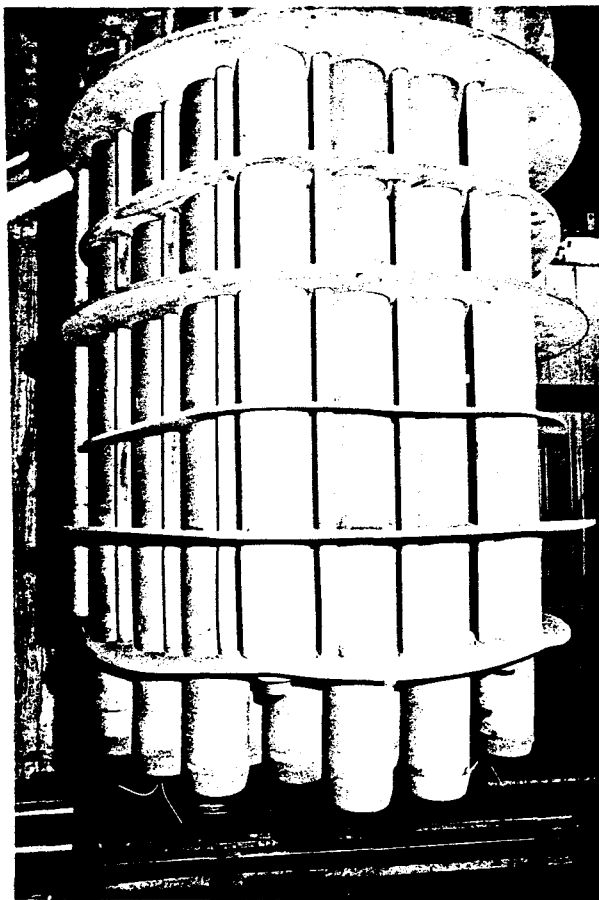


Abb. 4.2:

Unterer Teil des Spaltrohrbündels mit deformierten Baffles.

Nach erfolgreichem Wiedereinbau des Rohrbündels in den RSO und Anschweißen aller Zu- und Ableitungen konnte Ende Oktober mit den Druckproben des Spaltgas- und Heliumsystems der Spaltanlage begonnen werden. Eine größere, nicht zu behebende Leckage am Gemischgasüberhitzer (E-113) machte hierbei den Einsatz neuer Dichtungen erforderlich. Am 31. Oktober konnte die Spaltanlage dann schließlich mit einmonatiger Verzögerung angefahren werden, wobei zunächst der im Spaltgas erzeugte Wasserstoff zur Entschwefelung des frisch eingesetzten Katalysators diente. Diese Entschwefelung lief über insgesamt 4 Tage, wobei ständig Spaltgas über die Fackel geschickt wurde.

Neben diesem vorbereitenden Betrieb der Spaltanlage wurden auch die Katalysatoren der Methanisierungsreaktoren über 2 Tage im Reduzierungsbetrieb gefahren. Da bei den Wiederholungsprüfungen der Reaktoren generell eine Absenkung der Schütthöhe der Katalysatorfüllungen festgestellt werden konnte, war vor dem Wiederauffahren das anstehende Füllniveau im 2. Reaktor (D-202) durch Röntgenaufnahmen festgehalten worden. Es war damit die Möglichkeit geschaffen worden, mögliche weitere Änderungen, insbesondere Absenkungen z.B. während der Reduktion, unter Betriebsbedingungen festzustellen. Die späteren Röntgenaufnahmen zeigten dann allerdings keine Niveauänderungen mehr an. Im Koppelungsbetrieb der Anlagen zeigte sich aber, daß bei den Katalysatoren der 3 Reaktoren eine geringe Profilwanderung eingetreten war, außerdem war eine Veränderung des Druckabfalls zu registrieren. Während dieser bei den ersten beiden Reaktoren bei ca. 1,5 und 0,5 bar konstant blieb, war er im 3. Reaktor von 0,9 auf 1,55 bar gestiegen⁺. Offenbar war durch das Oxidieren dieses letzteren Katalysators auch eine Schädigung im Niedrigtemperaturverhalten eingetreten, da eine 95%ige CH_4 -Ausbeute sich nur noch durch ein Absenken der Austrittstemperatur erreichen ließ.

Größere Leckagen am Entleerungsflansch des 1. Methanisierungsreaktors sowie am oberen Mannlochdeckel der RSO-Haube machten am 17. November ein Abfahren der Gesamtanlage notwendig. Nach Dichtungswechsel am Flansch und Zuschweißen der Lippendichtung des Mannloches wurde die Anlage wieder problemlos hochgefahren und der weitere Fahrbetrieb verlief dann über die nächsten 5 Wochen praktisch störungsfrei.

Probleme betrieblicher Art gab es allerdings zum einen durch den verstärkten Rußanfall aus der Spaltanlage. Die vermehrte Rußbildung machte sich ab einem $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2,5:1 bemerkbar und erreichte ihren Höhepunkt bei einem Verhältnis von 2:1. Die Gasanalysen aus der Probenentnahme-Harfe deuteten darauf hin, daß die Rußbildung frühestens im Pigtail

⁺ Referenzmessung bei 30 bar

der Spaltrohre ihren Ausgang haben mußte. Hier sind noch gezielte Nachuntersuchungen am ausgebauten Bündel erforderlich, um eine definierte Aussage machen zu können. Der erhöhte Rußanfall konnte vom mechanischen Filter trotz Einsatz der Polypropylen-Kerzen nur unzureichend aufgefangen werden. Hier erwiesen sich die Kerzenhalterung, wie auch die benötigte, relativ lange Zeit zum Wechsel eines erschöpften Kerzensatzes von ca. 6 Stunden, als ausgesprochene Schwachstellen der Kondensatreinigungsanlage. Als Folge traten starke Verschlämmungen sowohl der Filterdüsen wie auch der Austauscherharze selbst in dem Anionen- und den beiden Mischbettfiltern durch feinste Rußpartikel (Korngröße $\leq 0,3 \text{ nm}$) auf. Damit einhergehend war ein zunehmender Druckanstieg in diesen Filtern zu verzeichnen. Hier ist für den künftigen Versuchsbetrieb eine völlige Neugestaltung der mechanischen Filtereinheit erforderlich, die, sofern die Methode der Kerzenfiltration beibehalten wird, zumindest zweistrangig für den Wechselbetrieb ausgelegt werden muß.

Als sehr arbeitsintensiv erwiesen sich auch die über einen Zeitraum von 3 Wochen unerwartet auftretenden, stark verminderten Standzeiten der Ionenaustauscherfilter. Entsprechende Kontrollanalysen gaben dann den Hinweis, daß eine unzureichende Entgasung von NH_3 und CO_2 im Vorentgaser stattfand, so daß die Austauscherkapazität vor allem durch Ammonium- und Karbonationen in Anspruch genommen wurde und damit zur schnellen Erschöpfung der Harze führte. Nach Änderung der Betriebsbedingungen am Vorentgaser konnte sehr schnell eine grundlegende Besserung der Kondensatqualität erreicht und damit die gewohnten Standzeiten der Austauscherfilter von mindestens 5 Tagen wieder hergestellt werden.

Zunehmende Leckagen im Sperrwassersystem des Recyclegebläses der Methanisierung machten dann in der 4. Dezemberwoche noch ein Entkoppeln der Anlagen notwendig. Nach der Abdichtung des Sperrwassersystems konnte dann der Versuchsbetrieb bis

zur endgültigen Abschaltung der Anlage am Monatsende zufriedenstellend weitergeführt werden.

Zwei H_2 -Injektionen zur Überprüfung der H_2 -Permeation zeigten, daß nach Einspeisung von 1 m^3 Wasserstoff in das Heliumsystem des RSO innerhalb von 15 Min. die Feuchteanzeige von -55°C auf -30°C anstieg, was einem Feuchteanstieg von $\Delta 1\text{ ppm}$ auf $\Delta 20\text{ ppm}$ entsprach. Die Gasanalysen selbst zeigten innerhalb von 30 Min. einen Anstieg des H_2 -Gehaltes im Helium von 16 auf max. 880 ppm, danach erfolgte über die Heliumreinigung wieder ein kontinuierlicher Abbau auf den ursprünglichen Wert.

Am Schluß der Fahrperiode wurden noch Versuche zum Verhalten des Heliumsystems bei kurzzeitigem Ausfall des Erhitzers (über 45 und 120 sec.) durchgeführt. In beiden Fällen blieb das System weitgehend stabil, insbesondere was die Eintrittstemperatur in den Dampferzeuger betraf. Des weiteren wurde auch noch das "Notaus" durch einen Netzausfall erprobt. Hierbei konnte die Anlage über den Notdiesel ohne Schwierigkeit in einen sicheren Zustand überführt werden. Aus diesem erfolgte dann nach insgesamt 2 Stunden ein normales Wiederaufahren und daran anschließend das endgültige Abfahren der Anlage unter gleichzeitigem Oxidieren des Katalysators im RSO.

Insgesamt ging diese letzte Fahrperiode im NFE-Versuchsprogramm über 1465 Betriebsstunden, wobei im Mittel der Verbrauch an Helium bei $2,56\text{ m}^3_N/\text{h}$ und der von Methan bei $12,48\text{ m}^3_N/\text{h}$ lag.

Die Ermittlung des chemischen und biologischen Sauerstoffbedarfs aus den Kondensatabscheidern der Methanisierung (ADAM II) zeigte durchgehend sehr geringe Werte:

CSB: 0,86 bis 1,1 mg O_2 /l

BSB₅: 2,2 bis 2,4 mg O_2 /l

4.2 Ergebnisse der Betriebsperiode Herbst 1983 der Versuchsanlage EVA II/ADAM II

4.2.1 Zeitlicher Verlauf des Versuchsbetriebes

In der Betriebsperiode Herbst 1983 (31.10.83 - 30.12.83) wurden insgesamt 28 Meßpunkte (12A - 14D) eingestellt und aufgezeichnet.

Zur Charakterisierung des Betriebszustandes der Anlage wurden drei Anlagengrößen in einem Fahrdiagramm aufgetragen. Die folgenden Abbildungen 4.3a-c zeigen die zeitlichen Verläufe der eingekoppelten Heliumleistung, der Spaltendtemperatur und der ausgekoppelten ADAM-Leistung. Die Unterbrechungen in den Kurven zeigen die aufgetretenen Betriebsstörungen, die ein Abfahren der Anlage notwendig machten.

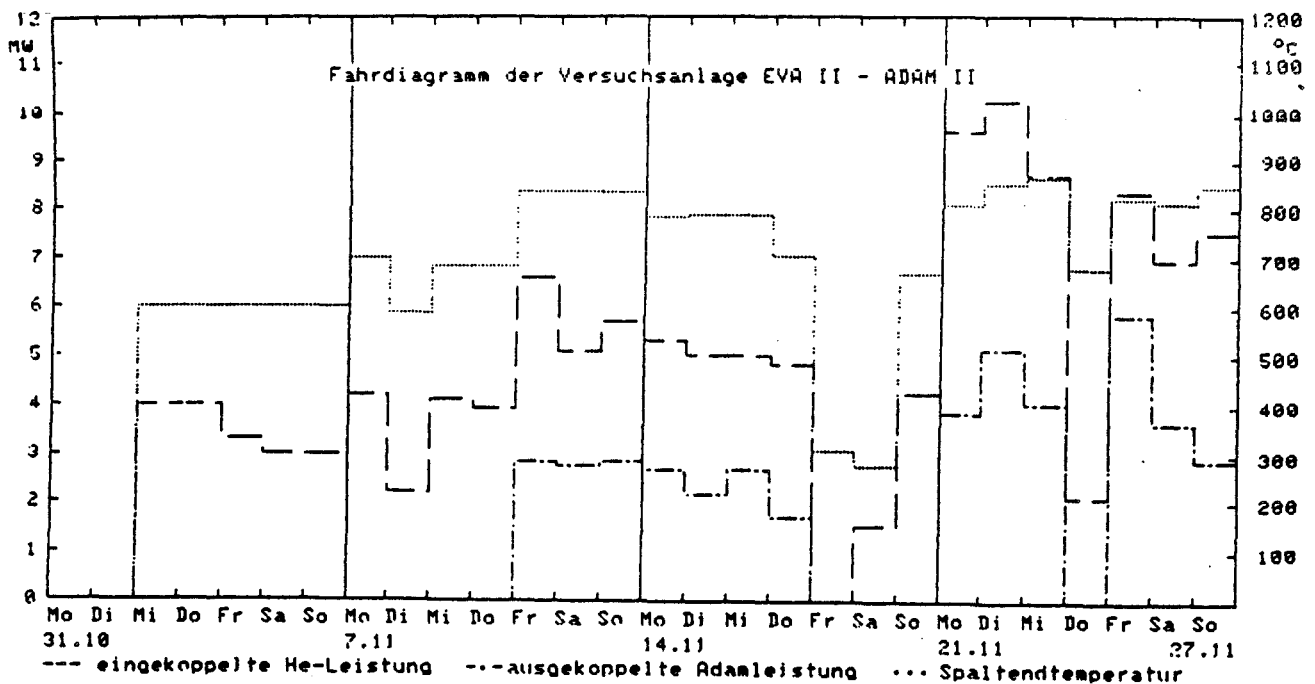


Abb. 4.3a

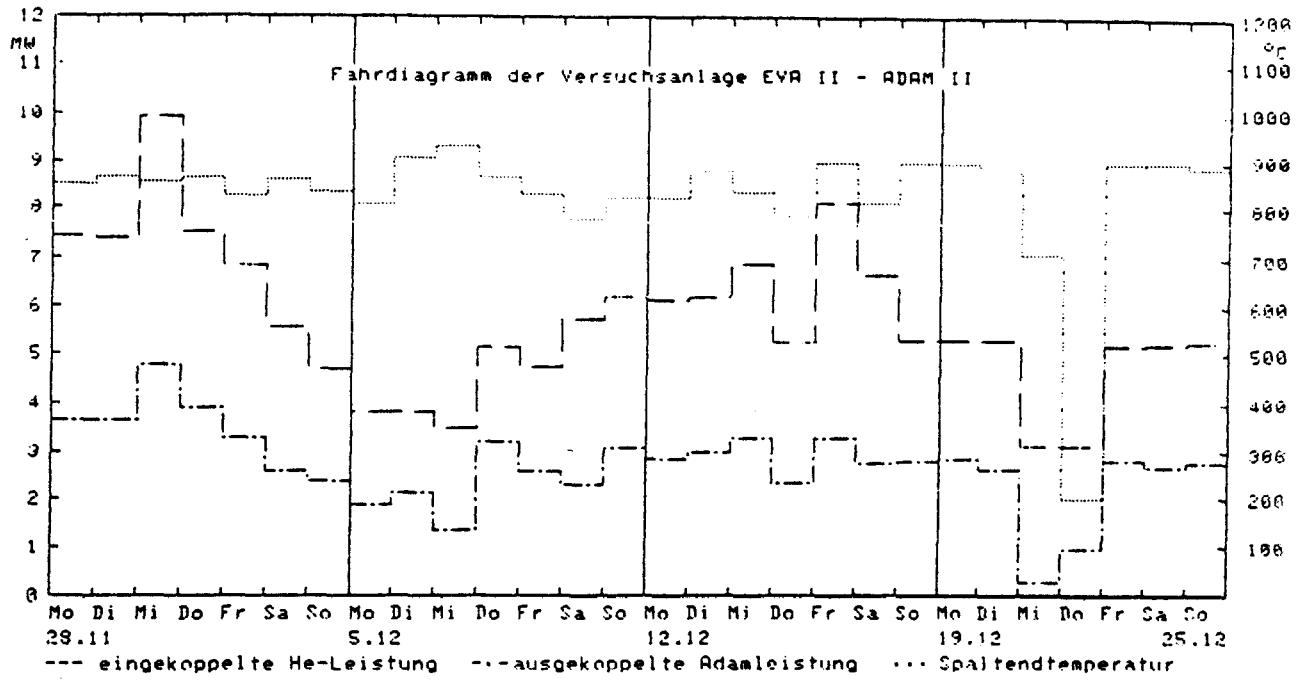


Abb. 4.3b

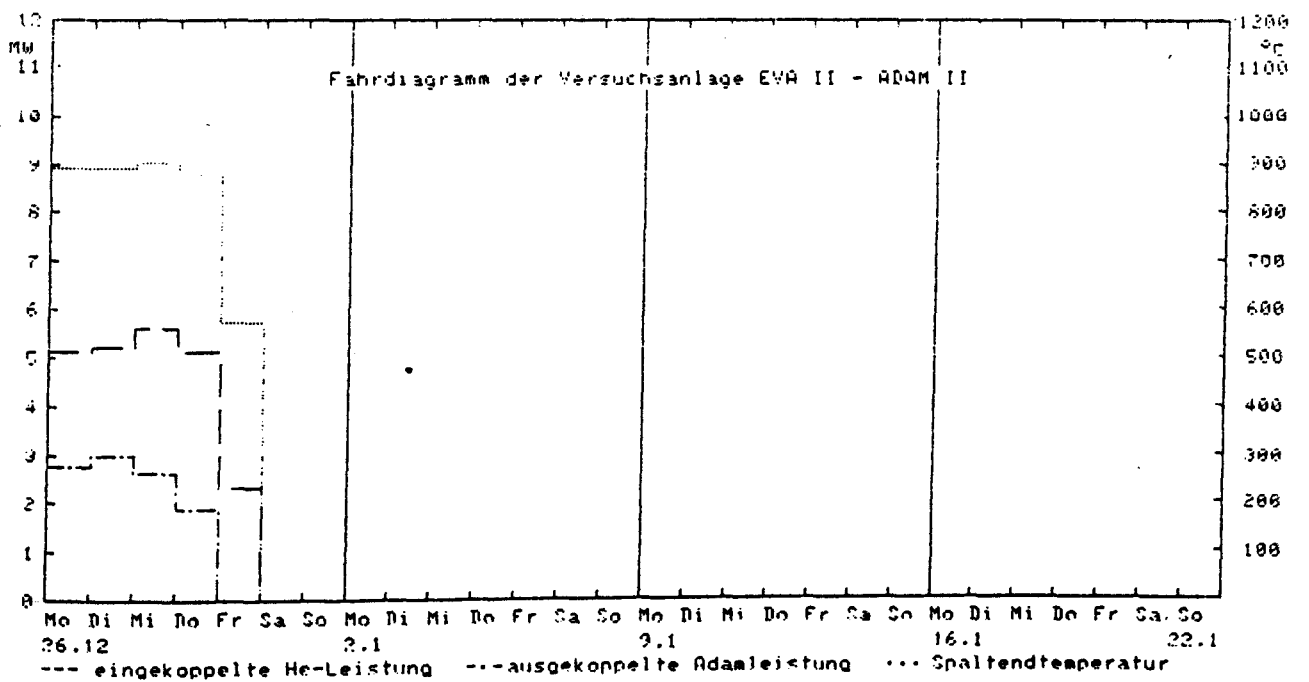


Abb. 4.3c

4.2.2 Übersicht über das Versuchsprogramm

Zu Beginn der Fahrperiode wurden bei den Meßpunkten 12A - 12F Parameterkombinationen von vorhergehenden Versuchen eingestellt mit der zusätzlichen Vorgabe einer konstanten Austrittstemperatur des Heliums aus dem Dampferzeuger. Dies sollte eine bessere Beurteilung des Verhältnisses der im RSO und DE abgegebenen Energie ermöglichen.

Darauf folgte mit den Fahrpunkten 13A - 13Z eine Meßreihe mit Druckabsenkungen bis auf 15 bar. Entsprechend den Leistungen der Gebläse und Kompressoren wurden auch die Durchsätze abgesenkt.

In den letzten Versuchen 14A - 14D wurde das $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis variiert. Es wurden bei unterschiedlichen Durchsätzen Werte von 2,5/1 und 2/1 eingestellt.

	Q1A1	Q12A	Q12B	Q12C	Q12D	Q12E	Q12F
P_{e1} [kW]	6600	6915	7945	9335	7446	8750	10331
P_{He} [bar]	30,01	40,03	40,00	39,98	40,07	39,98	39,99
$T_{He,RSO,E}$ [°C]	906	904	907	908	953	962	959
\dot{m}_{He} [kg/s]	2,5496	2,5830	2,8923	3,5160	2,5104	2,8823	3,4639
\dot{V}_{CH_4} [m ³ N/h]	1826	2106	2475	3014	2090	2487	2996
H_2O/CH_4 [-]	2,99	3,05	3,06	3,00	3,07	3,02	3,02
$P_{PG,RSO,A}$ [bar]	30,03	39,97	40,08	40,07	40,01	40,00	40,04
$T_{PG,MAX}$ [°C]	828	818	812	809	856	855	845
$T_{MAX,1.R.}$ [°C]	598	646	649	649	644	651	648
$P_{PG,1.R,Aus}$ [bar]	33,4	43,1	43,8	45,8	43,2	44,2	46,2
$\dot{Q}_{NUTZ,ADAM}$ [kW]	3412	3358	3891	4468	3692	4434	5076
$\dot{Q}_{NUTZ,EVA}$ [kW]	1734	1570	1977	2599	1539	2119	2779

Tabelle 4.1

	Q13A	Q13B	Q13C	Q13D	Q13E	Q13F	Q13G
P_{el} [kW]	5200	5242	5689	5691	4742	4360	4171
P_{He} [bar]	29,97	30,00	19,99	19,98	20,03	20,01	14,84
$T_{He,RSO,E}$ [°C]	908	854	901	854	905	855	901
\dot{m}_{He} [kg/s]	2,0061	2,0140	2,0269	2,0049	1,5039	1,5013	1,4802
\dot{V}_{CH_4} [m ³ N/h]	1619	1597	1395	1528	1201	1191	888
H_2O/CH_4 [-]	3,00	3,03	3,06	3,07	3,05	3,04	3,19
$P_{PG,RSO,A}$ [bar]	29,97	30,04	20,03	20,02	20,04	20,01	15,03
$T_{PG,MAX}$ [°C]	825	786	827	777	824	784	865
$T_{MAX,1.R.}$ [°C]	648	650	611	599	604	600	632
$P_{PG,1.R,Aus}$ [bar]	32,8	33,8	24,8	23,0	21,6	21,4	17,3
$\dot{Q}_{NUTZ,ADAM}$ [kW]	2847	2453	2752	2496	2300	1999	1983
$\dot{Q}_{NUTZ,EVA}$ [kW]	1323	1072	1217	1093	722	685	849

Forts. Tabelle 4.1

	Q13H	Q13I	Q13K	Q13N	Q13O	Q13P	Q13Q
P_{e1} [kW]	3821	3480	3089	3767	3773	4553	5128
P_{He} [bar]	14,96	14,99	14,99	15,01	14,99	14,98	20,04
$T_{He,RSO,E}$ [°C]	852	906	857	954	948	947	953
\dot{m}_{He} [kg/s]	1,5002	1,0139	1,0197	1,0124	1,1918	1,4902	1,4953
\dot{V}_{CH_4} [m ³ N/h]	895	877	902	912	880	885	1205
H_2O/CH_4 [-]	3,13	3,34	3,16	3,18	3,19	3,02	3,05
$P_{PG,RSO,A}$ [bar]	15,00	15,11	15,01	15,02	14,98	15,02	20,04
$T_{PG,MAX}$ [°C]	810	828	783	871	901	931	867
$T_{MAX,1.R.}$ [°C]	630	650	649	650	648	645	622
$P_{PG,1.R,Aus}$ [bar]	17,1	17,03	17,0	17,2	17,2	17,3	21,9
$\dot{Q}_{NUTZ,ADAM}$ [kW]	1803	1850	1716	2232	1991	2087	2545
$\dot{Q}_{NUTZ,EVA}$ [kW]	790	483	502	489	594	1043	761

	Q13R	Q13X	Q13Y	Q13Z	Q14A	Q14B	Q14C
P_{el} [kW]	6199	8108	7415	6757	7426	7379	9907
P_{He} [bar]	20,01	24,9	25,02	25,03	39,97	40,02	39,97
$T_{He,RSO,E}$ [°C]	949	945	898	851	951	951	949
\dot{m}_{He} [kg/s]	2,0168	2,9212	2,9151	2,9350	2,5180	2,4966	3,4976
\dot{V}_{CH_4} [m ³ N/h]	1384	1519	1506	1501	2067	2091	2977
H_2O/CH_4 [-]	3,04	2,98	2,99	3,05	2,52	1,99	2,53
$P_{PG,RSO,A}$ [bar]	19,96	24,96	25,01	24,93	39,88	39,81	40,12
$T_{PG,MAX}$ [°C]	876	896	848	804	866	876	846
$T_{MAX,1.R.}$ [°C]	638	640	612	598	649	648	650
$P_{PG,1.R,Aus}$ [bar]	25,01	28,1	27,7	27,4	42,6	42,4	46,2
$\dot{Q}_{NUTZ,ADAM}$ [kW]	2998	3327	3017	2655	3436	3180	4607
$\dot{Q}_{NUTZ,EVA}$ [kW]	1342	2309	2093	1939	1648	1912	2497

	Q14D	Q1A2					
P_{el} [kW]	9856	6777					
P_{He} [bar]	39,84	30,00					
$T_{He,RSO,E}$ [°C]	947	902					
\dot{m}_{He} [kg/s]	3,5016	2,5174					
\dot{V}_{CH_4} [m ³ N/h]	3018	1789					
H_2O/CH_4 [-]	1,98	3,02					
$P_{PG,RSO,A}$ [bar]	40,02	30,00					
$T_{PG,MAX}$ [°C]	855	826					
$T_{MAX,1.R.}$ [°C]	649	600					
$P_{PG,1.R,Aus}$ [bar]	45,4	34,5					
$\dot{Q}_{NUTZ,ADAM}$ [kW]	4290	3212					
$\dot{Q}_{NUTZ,EVA}$ [kW]	2844	1594					

4.2.3 Abhängigkeiten der Meßergebnisse von Systemparametern

Ziel eines NFE-Systems ist es, möglichst viel Energie in eine angebotene Gasmenge chemisch einzukoppeln. Dies erfordert einen guten Umsatz mit einer daraus resultierenden entsprechenden Produktgasqualität am Austritt der EVA. Die Gaszusammensetzung steht durch das chemische Gleichgewicht in einem direkten Zusammenhang mit der erreichten Spaltendtemperatur im RSO, und diese ist somit eine geeignete Größe zur Charakterisierung der Reaktion.

Im folgenden sind die Ergebnisse der in der EVA II/ADAM II-Anlage gefahrenen Versuchspunkte dargestellt. Als Überblick über den Energieaufwand zeigt Bild 4.4 den Leistungsbereich von ca. 3,1 MW bis 11,0 MW, der die ins Helium eingekoppelte Leistung der Meßpunkte umfaßt.

Abb. 4.5 zeigt die bei den einzelnen Versuchen erreichten Spaltendtemperaturen des Prozeßgases. Es wird deutlich, daß eine alleinige Erhöhung des Wärmeangebotes durch Vergrößerung des Heliummassenstromes eine höhere Spaltendtemperatur bewirkt, was gleichzeitig eine Verbesserung der Produktgasqualität bedeutet. Die durch die Meßpunkte nach der Gaußschen Fehlerquadratmethode gelegten Ausgleichsgeraden bei verschiedenen RSO-Eintrittstemperaturen des Heliums und Drücken verlaufen nahezu parallel, d.h. eine Änderung dieser Parameter bedeutet über den gesamten Bereich eine fast konstante Änderung der Spaltendtemperatur.

Im Gegensatz zu den Versuchen der ersten drei Fahrperioden, in denen der Systemdruck zwischen 30 bar und 40 bar lag, erbrachte die letzte Fahrperiode bei Druckabsenkungen bis auf 15 bar eine deutlichere Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Druck. Da bei niedrigem Druck nur maximal drei Meßpunkte über den Parameterbereich bei ansonsten konstanten Eintrittsbedingungen vorlagen, ist der Verlauf einer mit diesen Punkten bestimmten Geraden relativ unsicher.

Jedoch fügen sich die Meßergebnisse für einen Systemdruck von 15 bar gut in den Verlauf der übrigen Geraden ein. In Bild 4.6 sind auch die Meßpunkte mit 20 bar und 25 bar Druck berücksichtigt. Bei den 20 bar-Geraden wurde die Steigung durch lineare Interpolation vorgegeben und die Gerade so durch die Meßpunkte gelegt, daß die Summe der Abstandsquadrate ein Minimum ergab. Die Bilder sind folgendermaßen zu interpretieren:

Bei einer Vergrößerung des Wärmeangebots durch Erhöhung des Heliumstromes wird der Wärmeübergang im RSO verbessert und somit eine stärkere Aufheizung des Gasgemisches erzielt.

Die gleiche Auswirkung bringt die Vergrößerung der Temperaturdifferenz zwischen Helium und Prozeßgas durch Erhöhung der Heliumtemperatur.

Bei einer alleinigen Anhebung des Druckes muß die Spaltendtemperatur steigen. Da ein höherer Druck dem Ablauf der Reformierungsreaktion wegen der Erhöhung der Gesamtmolzahl entgegenwirkt (Volumenvergrößerung), wird weniger Wärme chemisch eingekoppelt.

Dieser Effekt ist jedoch im Druckbereich 30 bar - 40 bar nicht sehr ausgeprägt (Geraden 30 b/40 b - 900 °C).

Bei weitergehender Druckabsenkung wird dieser Effekt dann von einem anderen Einfluß überlagert. Durch den größeren Volumenstrom bei niedrigem Druck wird der Wärmeübergang verbessert und das Gas höher aufgeheizt. Die Austrittstemperatur des Heliums aus dem RSO liegt je nach Parameterbereich um 50 K - 90 K niedriger als bei hohem Druck. Aus diesem Grund liegen die Geraden bei niedrigerem Druck über denen mit hohem Druck.

Der Restmethangehalt im Prozeßgas am Austritt des RSO ist in dem folgenden Bild 4.7 in Abhängigkeit des gleichen Parameters, des Massenstromverhältnisses Helium zu Prozeßgas, aufgetragen. Auch hier sind die Verläufe nahezu linear und können durch eine Ausgleichsgerade angenähert werden.

Auch hier fügen sich die Meßergebnisse für einen Druck von 15 bar gut in das vorgegebene Bild ein. In Bild 4.8 sind zusätzlich die 20 bar-Meßpunkte erfaßt, wobei die Geraden wiederum durch Vorgabe der Steigung durch die Koordinatenpunkte gelegt werden.

Hier ist bei zunehmender Heliumeintrittstemperatur und abnehmendem Druck ein Abnehmen des Restmethangehaltes zu verzeichnen. Die Abnahme wird mit zunehmender Druckabsenkung von 40 bar aus stärker.

Zu erwähnen ist noch, daß bei 15 bar Systemdruck fast immer die Gleichgewichtszusammensetzung gemäß der Spaltendtemperatur erreicht wird.

In Bild 4.9 und 4.10 sind einige Meßpunkte mit anderen Heliumeintrittstemperaturen in den RSO als den üblichen von 900 °C und 950 °C eingetragen. Um diese Punkte zuordnen zu können, wurden die Geraden bei 900 °C und 950 °C Heliumeintrittstemperatur und dem entsprechenden Druck von 40 bar der vorhergehenden Bilder eingezeichnet.

In Bild 4.11 und 4.12 sind die Spaltendtemperatur und der Endmethangehalt unterschieden nach dem molaren $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis aufgetragen. Beim Endmethangehalt sind die Geraden bei Vorgabe der Steigung durch die entsprechenden Meßpunkte mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnissen von 2/1, 2,5/1 und 4/1 gelegt. Bei der Spaltendtemperatur können die eingetragenen Meßpunkte der Streubreite der Messungen zugeordnet werden, so daß die eingezeichneten Geraden auch für unterschiedliche H_2O -Verhältnisse gelten.

Da bei gleicher Temperatur eine Erhöhung des $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnisses gemäß dem Massenwirkungsgesetz einen höheren Umsatz an CH_4 erfordert, bedeutet dies bei einer konstanten zur Verfügung stehenden Wärmemenge, daß die Spaltendtemperatur im Vergleich zu einem niedrigeren $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis sinkt.

Diese Überlegung wird durch das Bild bestätigt. Eine konstant zugeführte Wärmemenge pro Methaneinsatz fordert ein konstantes

Helium/Methan-Verhältnis. Um diesbezüglich vergleichbare Punkte im Bild festzulegen, muß man ein Helium/Prozeßgas-Verhältnis mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3/1$ mit ca. 1,35 bzw. 0,8 multiplizieren, um das entsprechende Helium/Prozeßgas-Verhältnis mit $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2/1$ bzw. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 4/1$ zu erhalten. Somit liegt die Spaltendtemperatur bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2/1 höher und bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis von 4/1 niedriger als bei 3/1.

Die Methangehalte bei verschiedenen $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnissen können auf folgende Art verglichen werden. Bei vergleichbarem Umsatz an CH_4 ist der feuchte Restmethangehalt bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis von 2/1 um ungefähr den Faktor 1,24 größer, bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis von 4/1 ungefähr um den Faktor 0,84 kleiner als bei 3/1. Diese Umrechnungswerte gelten für Restmethangehalte von 0,06 - 0,08 bei einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnis von 3/1 am Eintritt.

Liegen die im Bild abgelesenen Werte bei unterschiedlichen $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnissen also niedriger als die geschätzten Werte, ist der Umsatz besser, ansonsten ist er schlechter.

Aus den gezeigten Ergebnissen ist zu folgern, daß möglichst ein hohes Wärmeangebot in Form eines großen Heliummassenstromes anzustreben ist, um über eine hohe Spaltendtemperatur und einen damit verbundenen hohen Umsatz eine gute Produktgasqualität zu erreichen. Diese Verbesserung der Produktgasqualität stellt jedoch relativ gesehen eine Verschlechterung des Systems dar. Wie Bild 4.13 zeigt sinkt der Anteil der transportierten Energie, d.h. der Wirkungsgrad. Ein Mehrangebot an Wärme kann also nicht in eine entsprechende Erhöhung der transportierten Energie umgesetzt werden.

In den beiden folgenden Bildern 4.14 und 4.15 sind noch einmal die gleichen Größen wie in den vorangegangenen aufgetragen, wobei hier nur die Fahrpunkte der 3. Fahrperiode zur Mittelwertbildung herangezogen wurden, um den Einfluß der Abschaltung von Rohrgruppen zu verdeutlichen.

Auch hier zeigen die gemittelten Meßwerte einen einheitlichen Verlauf. Da der Gesamtmassenstrom des Prozeßgases bei der Abschaltung von Rohrgruppen konstant bleibt, erhöht sich somit der Massenstrom pro Spaltrohr, wodurch der prozeßgasseitige Wärmeübergang besser wird.

Wie die Bilder zeigen, kann durch die Verbesserung des Wärmeüberganges die Verringerung der Wärmeübertragungsfläche durch Wegfall von Spaltrohren nicht ganz kompensiert werden. Es wird dem Prozeßgas insgesamt weniger Wärme zugeführt, wodurch die Spaltendtemperatur sinkt und der Restmethangehalt steigt. Pro Abschaltung einer Dreierrohrgruppe ergibt sich eine Erniedrigung der Spaltendtemperatur von ca. 6 - 7 K bzw. eine Erhöhung des Restmethangehaltes von 0,4 - 0,5 %.

In den Bildern 4.16 und 4.17 wurde für die Spaltendtemperatur zusätzlich eine Differenzierung bezüglich der Position der Meßstellen im RSO vorgenommen.

Wie Bild 4.18 zeigt, liegen drei Meßstellen (Rohr 4, 13, 14) im Bereich ohne und drei (Rohr 7, 20, 21) im Bereich mit abschaltbaren Rohrgruppen. Die Ergebnisse zeigen, daß im ersten Bereich ein deutlicher, im zweiten Bereich fast kein Einfluß der Rohrabschaltung festzustellen ist. Das läßt auf die Ausbildung eines heißeren Bereiches in dem Teil des RSO schließen, in dem abgeschaltete Rohre liegen. Dort wird dem Prozeßgas die gleiche Wärmemenge pro Masse zugeführt, wie bei 30 Rohren, d.h. die Verringerung der Wärmeübertragungsfläche wird durch Verbesserung des prozeßgasseitigen Wärmeüberganges und durch Erhöhung der Temperaturdifferenz nahezu kompensiert.

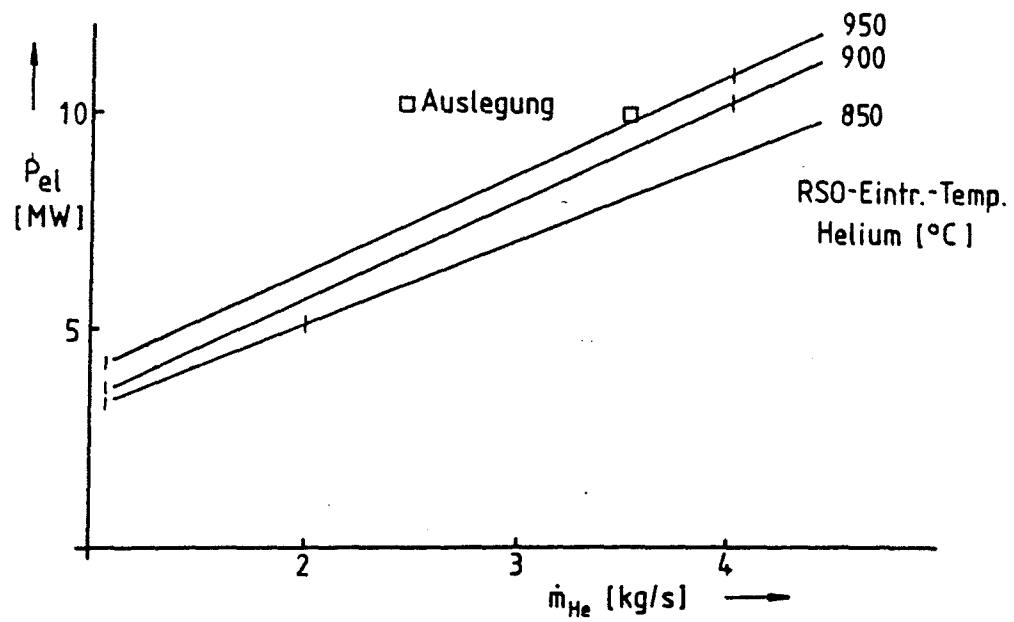


Bild 4.4: Eingekoppelte elektrische Leistung
in Abhängigkeit vom Heliummassenstrom

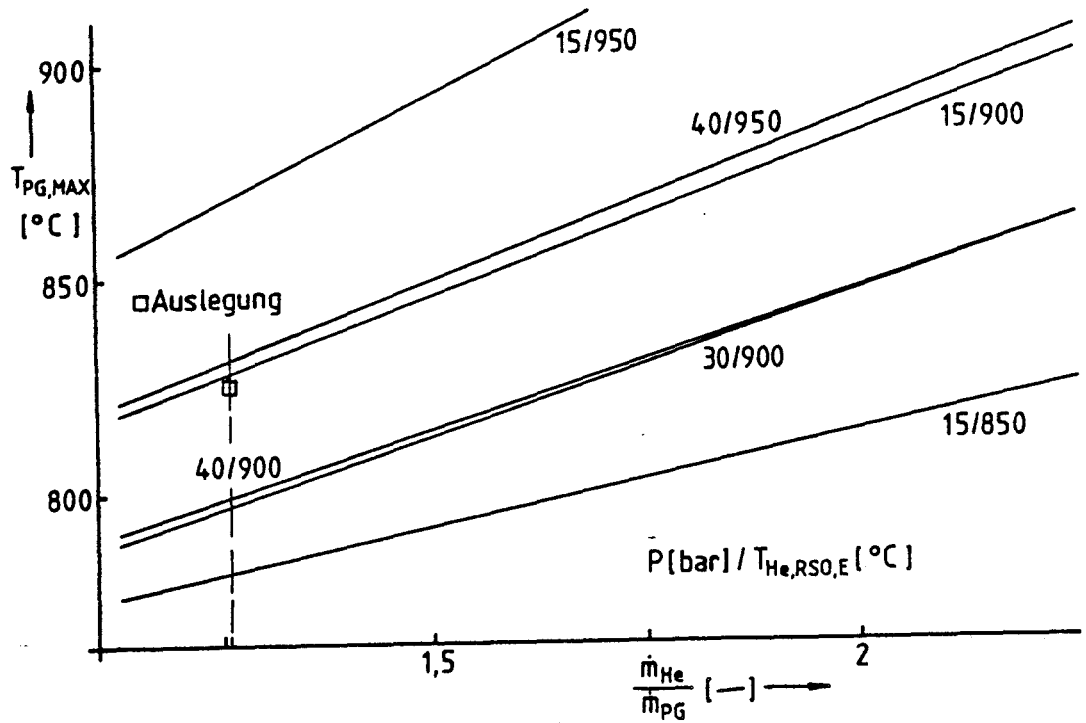


Bild 4.5: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

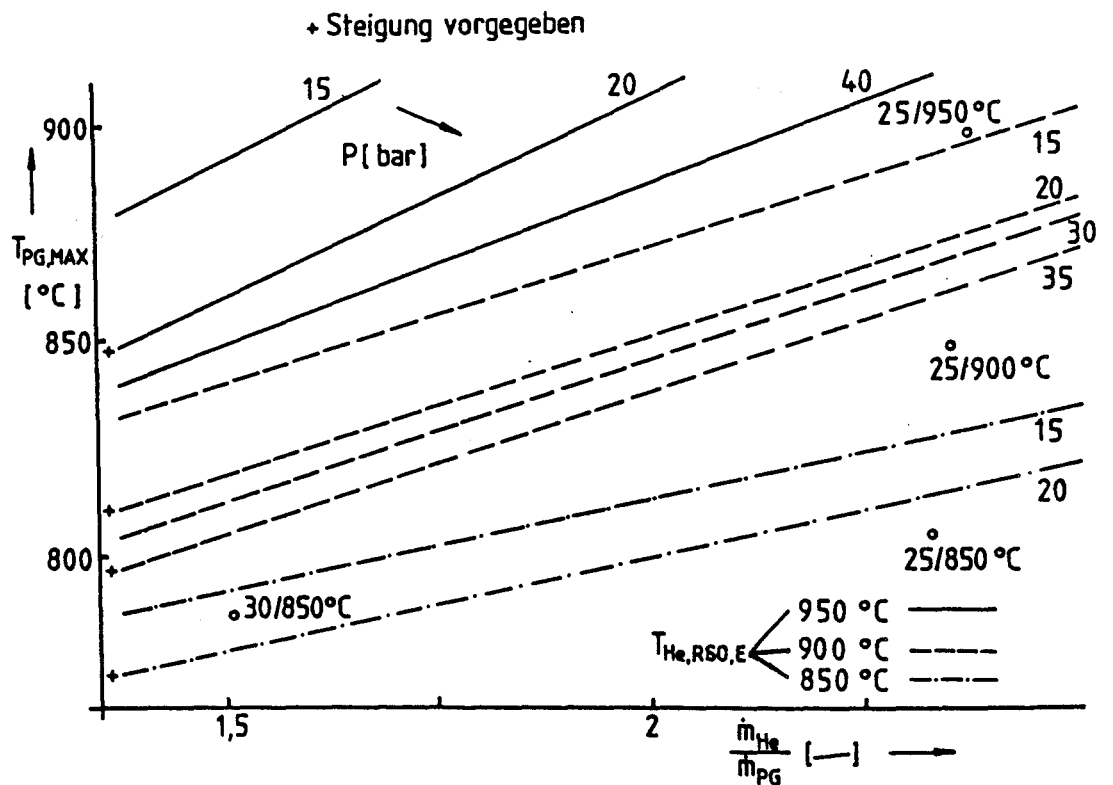


Bild 4.6: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

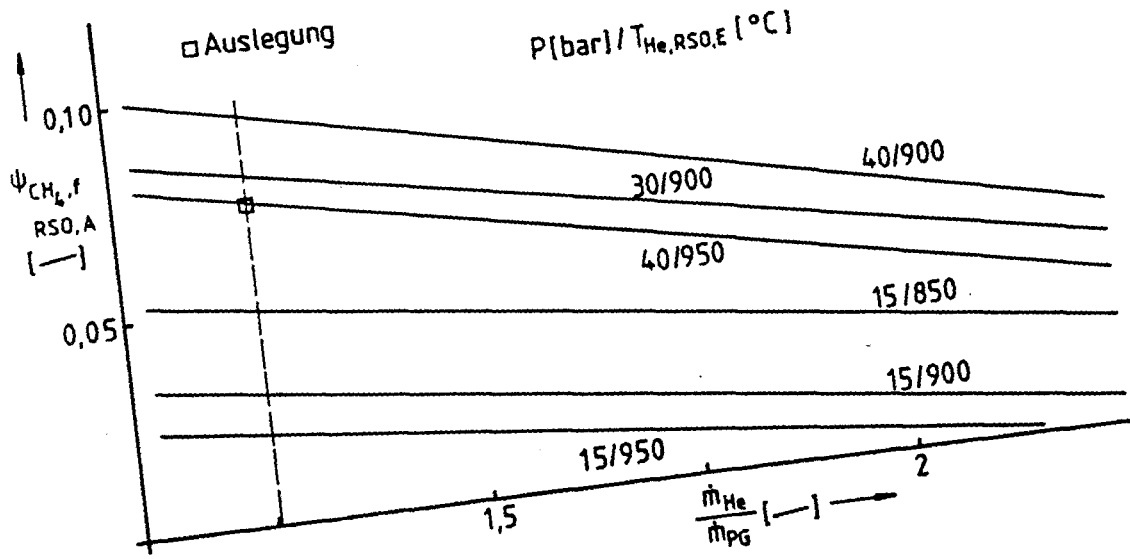


Bild 4.7: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

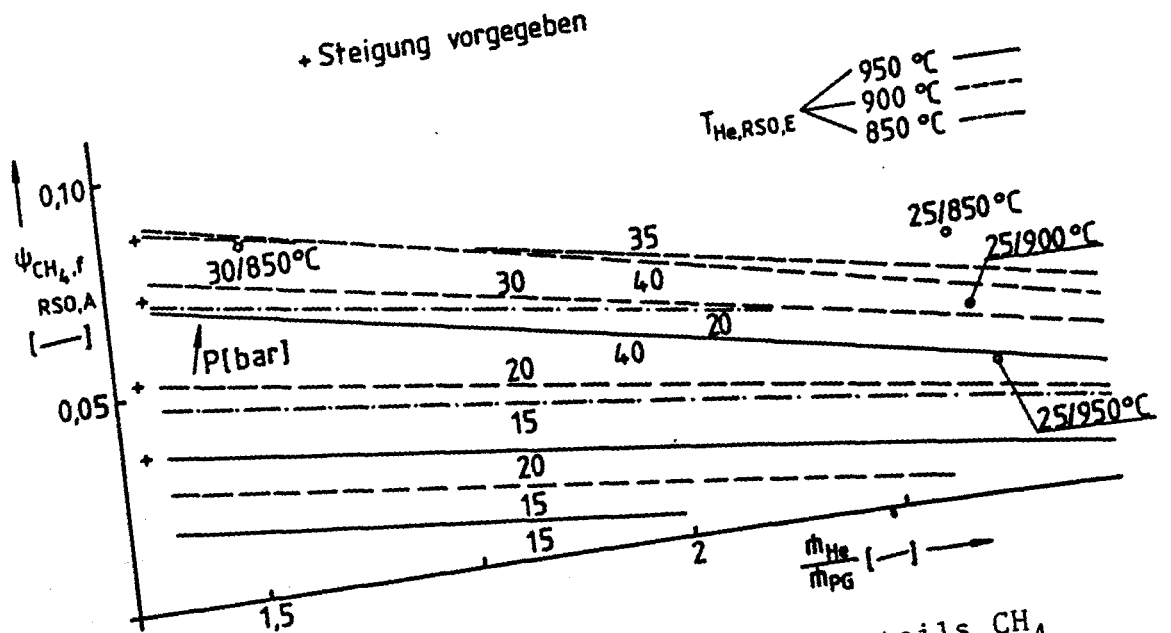


Bild 4.8: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

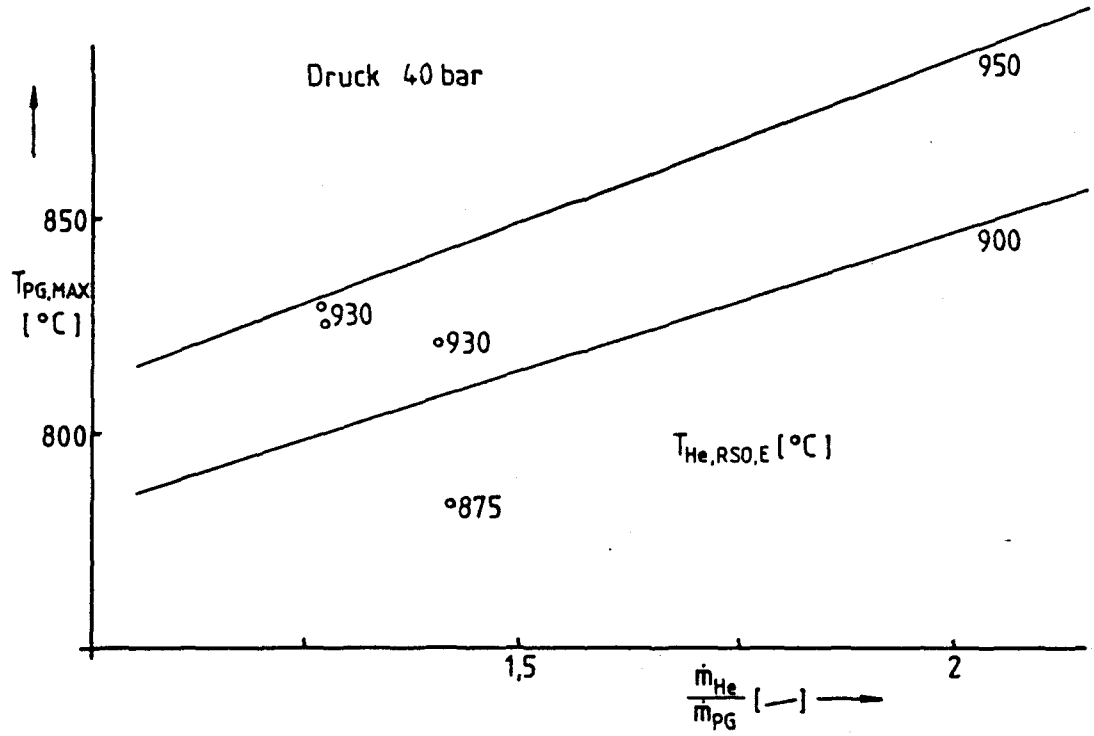


Bild 4.9: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

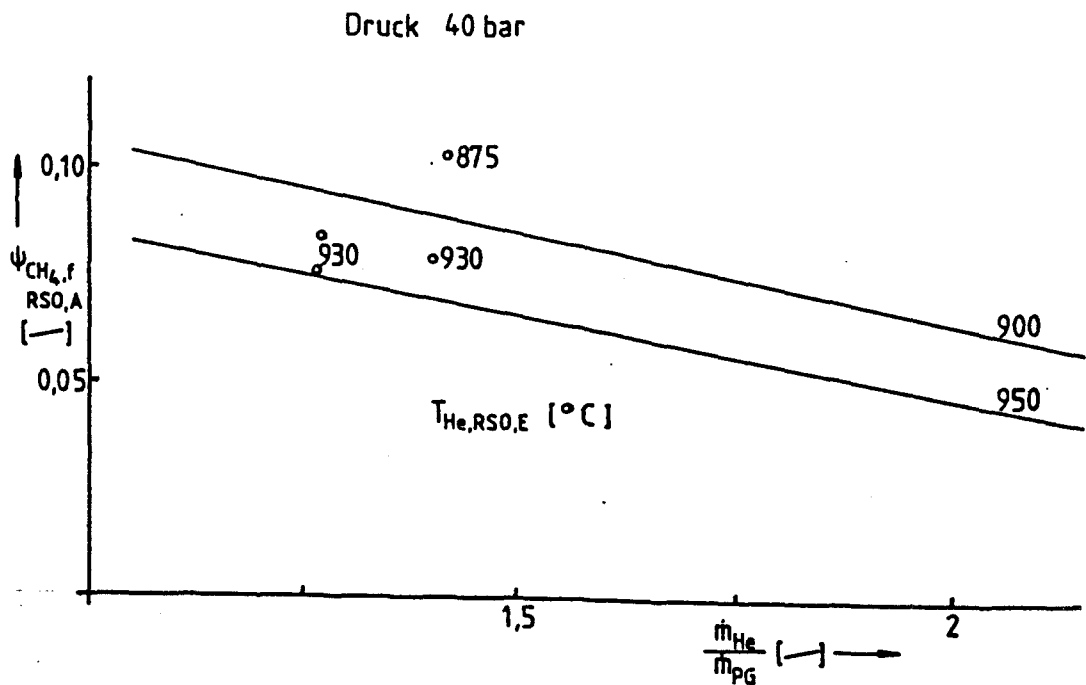


Bild 4.10: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

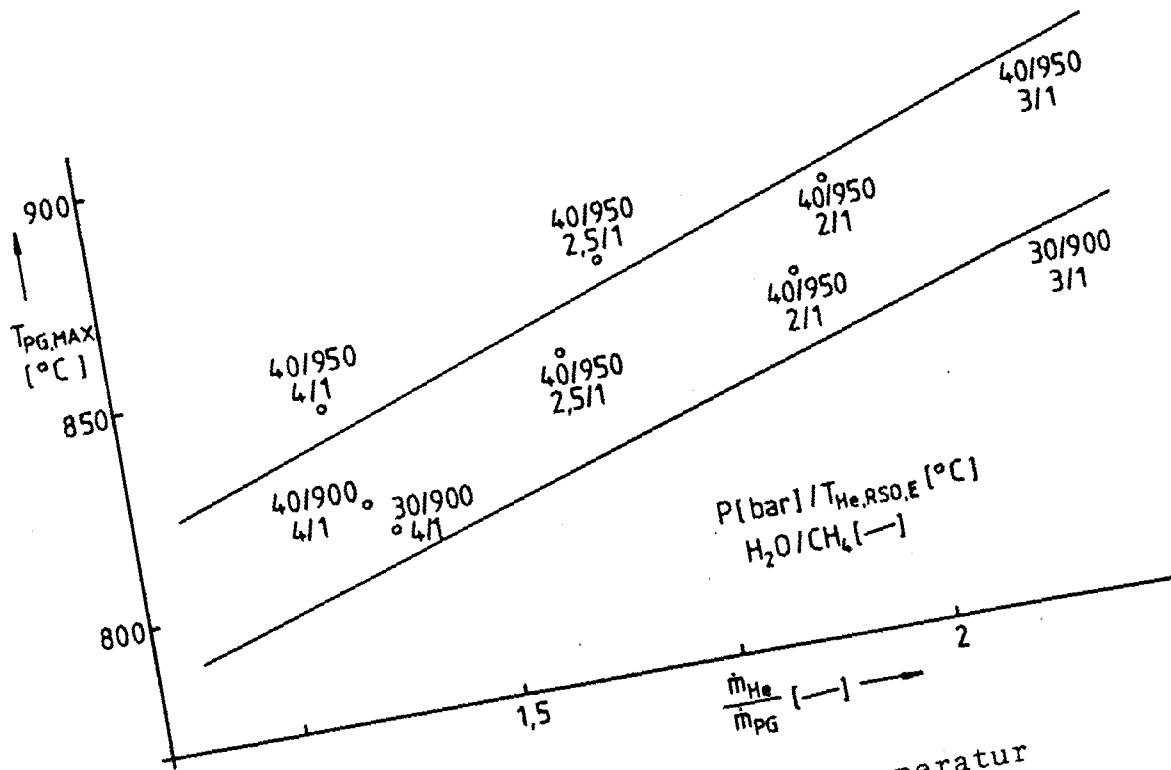


Bild 4.11: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

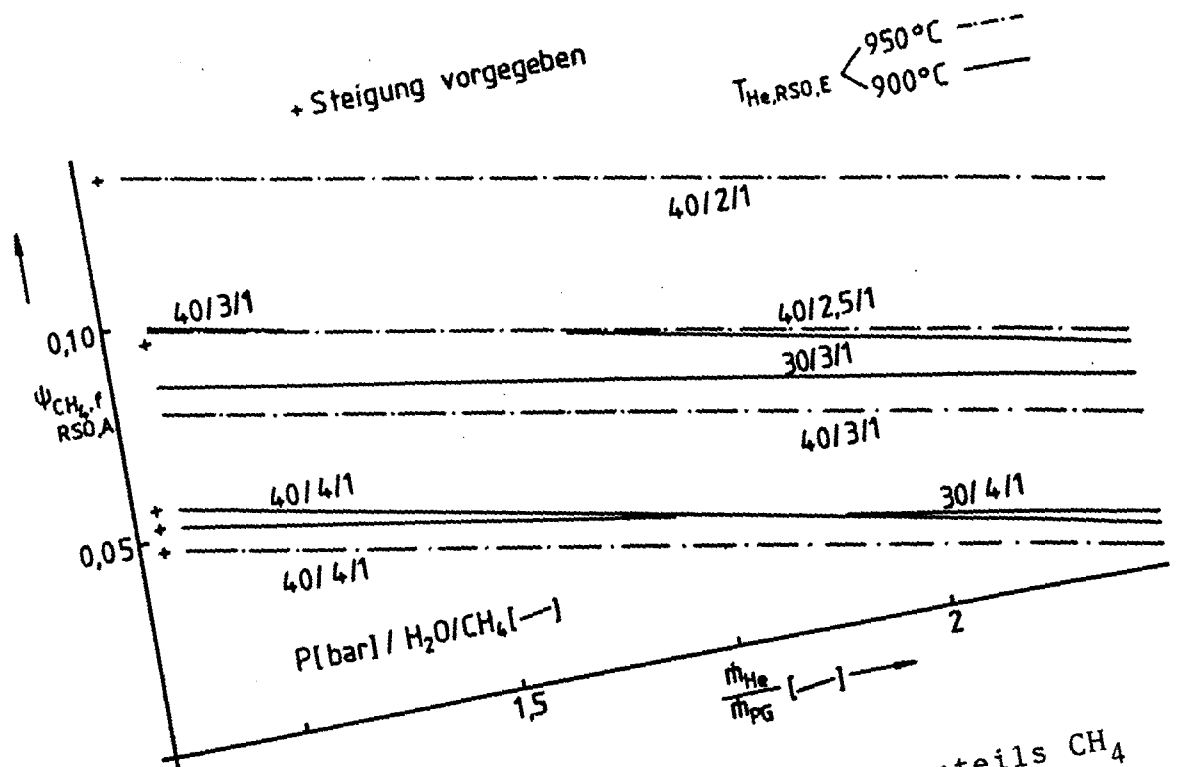


Bild 4.12: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

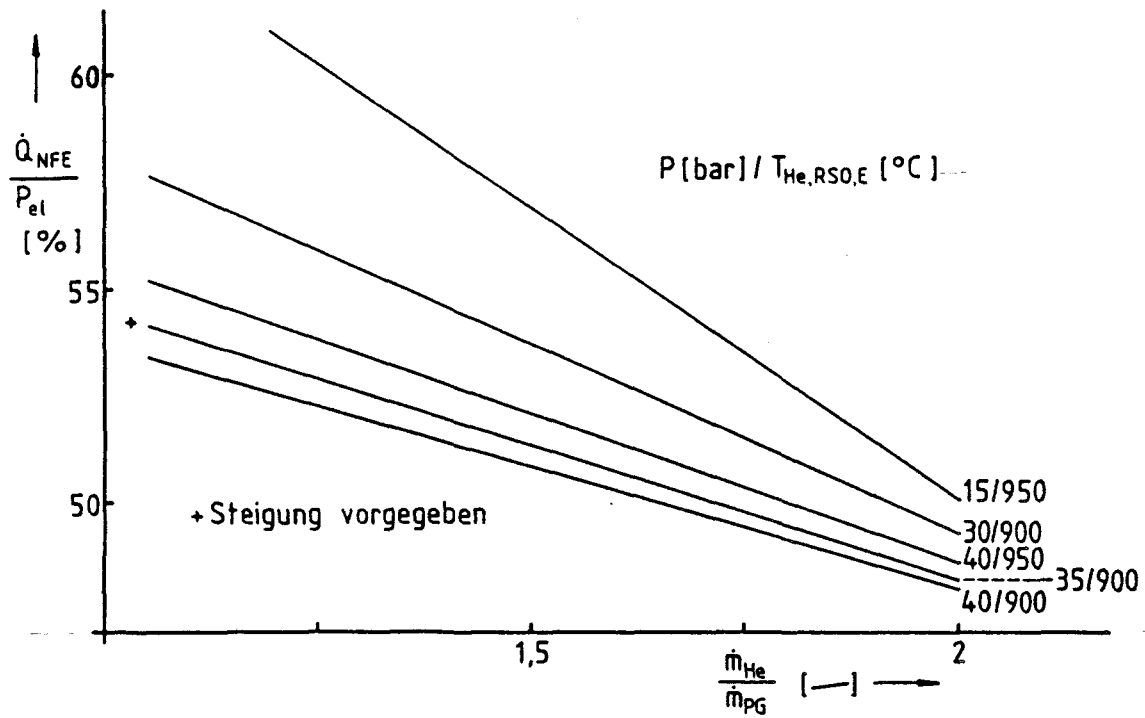


Bild 4.13: Abhängigkeit des Fernenergieanteils
vom Massenstromverhältnis

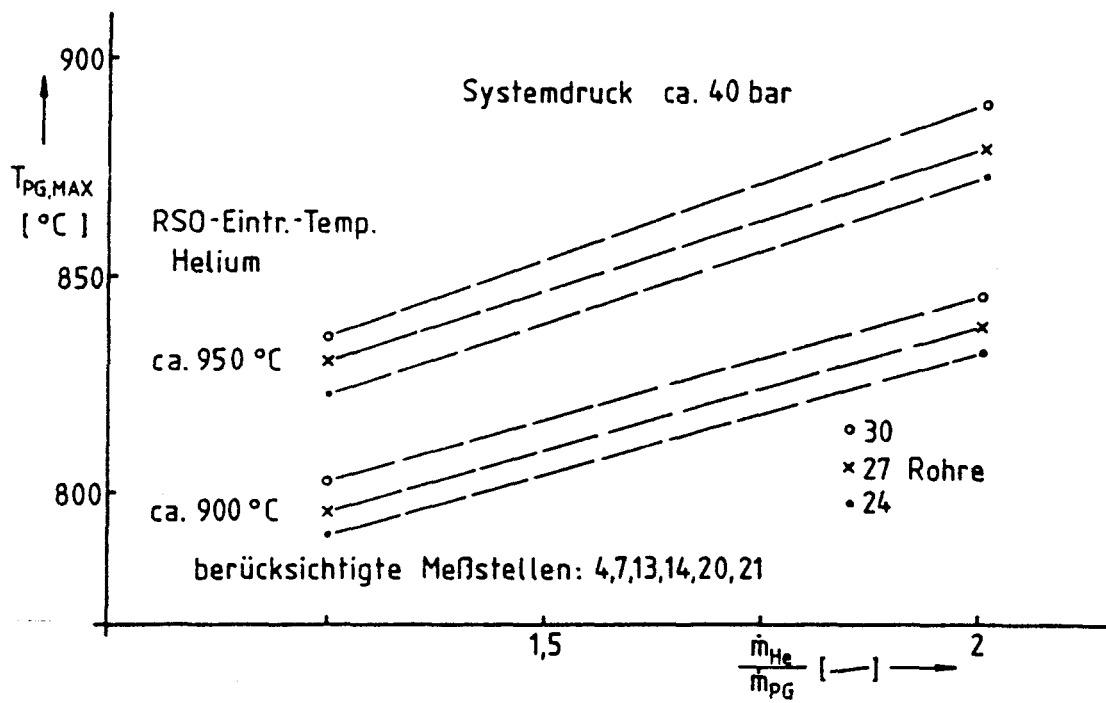


Bild 4.14: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

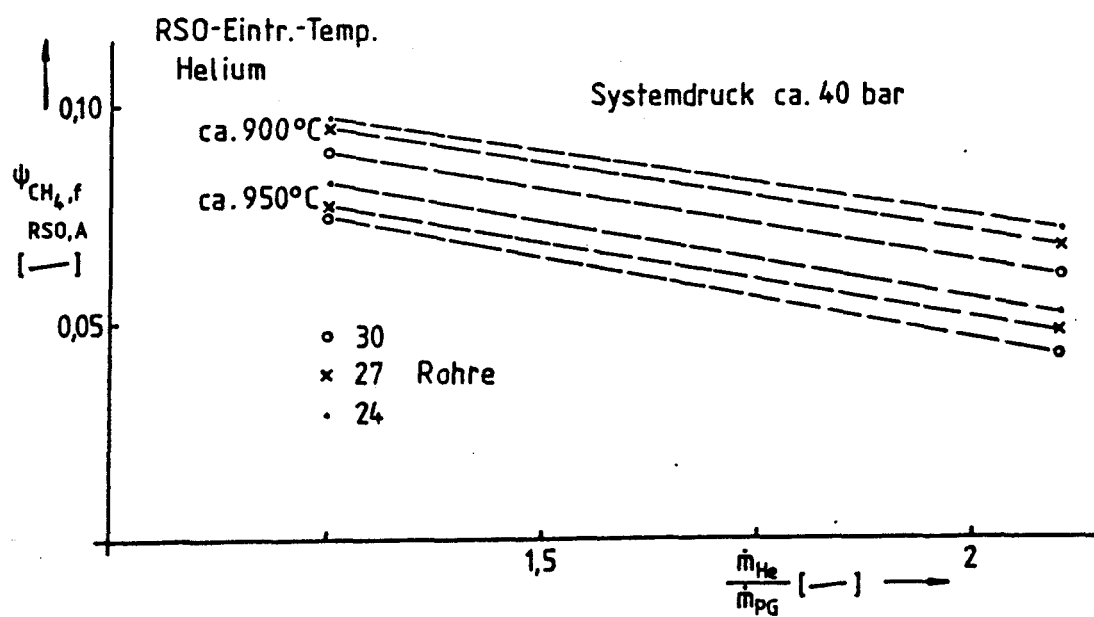


Bild 4.15: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

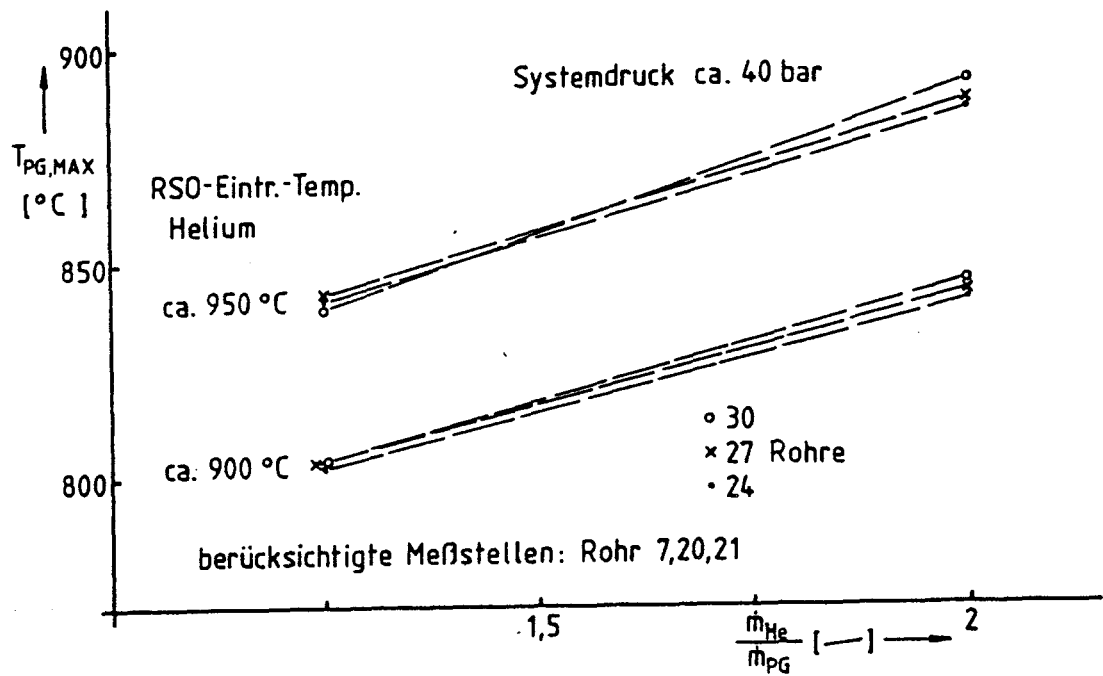


Bild 4.16: Abhängigkeit der Spaltendtemperatur vom Massenstromverhältnis

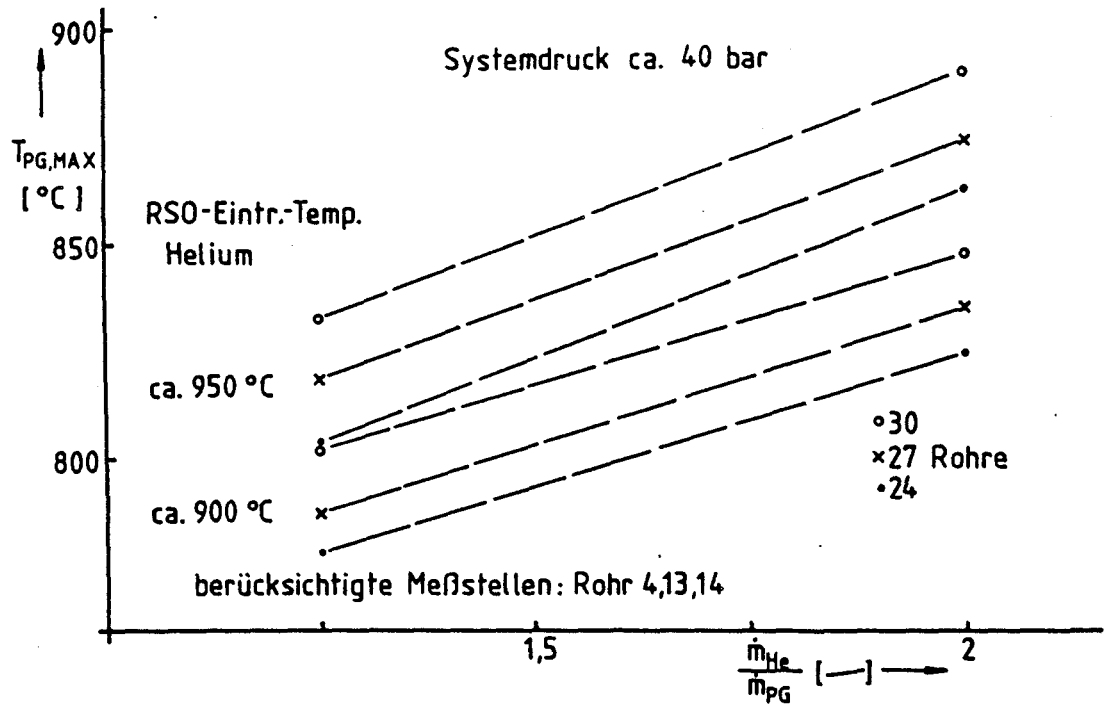


Bild 4.17: Abhängigkeit des feuchten Molanteils CH_4 im Prozeßgas vom Massenstromverhältnis

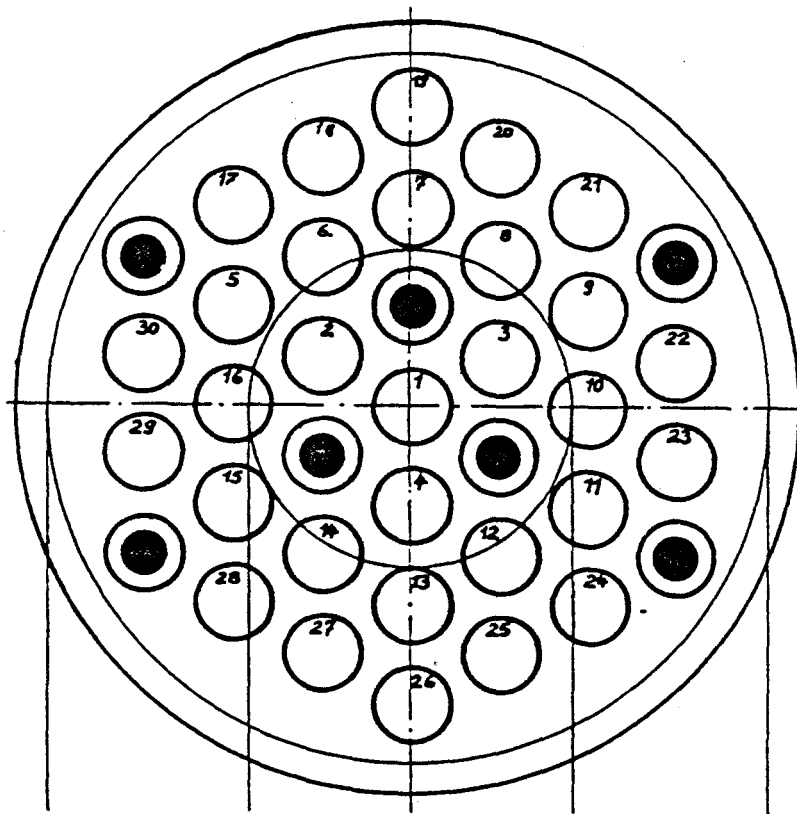


Bild 4.18: Anordnung der Spaltrohre im RSO

4.2.4 Ergebnisse der ADAM II-Anlage

Während der vier Versuchsläufe (Frühjahr und Herbst 1982/83) wurden Parametervariationen durchgeführt, die im wesentlichen die EVA II-Anlage betrafen, wobei der ADAM wie geplant nur als Gaslieferant betrachtet wurde. Es wurde lediglich die Austrittstemperatur des 1. Methanisierungsreaktors vorgegeben. Die Eckdaten der wichtigsten ADAM-Parameter folgen in Tabelle 4.2.

PROZESSPARAMETER - VARIATION im ADAM II

		max	min	Referenzwert	
Druck (Austritt 1. Reaktor)	p_A	47,5	17	47	bar
Prozeßtemperatur (Austritt 1. Reaktor)	T_{max}	650	600	650	°C
Volumenstrom	\dot{V}	10 000	2 300	10 000	m^3_N/h
Prozeßgasenergie (maximal freisetzbar durch Methanisierung)	\dot{Q}_{NFE}	5,8	1,8	5,7	MW
Methangehalt (im trockenen Prozeßgas)	CH_4	18	1,2	13,5	Vol%

Bei allen Variationen konnten die Vorgaben problemlos eingehalten werden. Bedingt durch die Variation der EVA-Parameter war die Eintrittsgaszusammensetzung im ADAM II bei den einzelnen Meßpunkten sehr unterschiedlich. Um eine Aussage über die Abhängigkeit der ADAM-Leistung bzw. des Wirkungsgrades vom Eintrittsmassenstrom machen zu können, wurden Meßpunkte mit ähnlicher Eintrittsgaszusammensetzung und Eintrittsdruck ausgewählt und aufgetragen (Bild 4.19 und 4.20). Wie die Bilder zeigen, ist die ausgekoppelte (bzw. der Wirkungsgrad ausgekoppelte zu maximal auskoppelbarer) Wärme im ADAM linear abhängig vom Eintrittsmassenstrom ADAM. Die ausgekoppelte Wärmemenge ist naturgemäß beim energiereicheren Gas (7 % Restmethangehalt Austritt EVA) größer. Das energiereiche Gas hat ebenfalls einen höheren Wirkungsgrad, der durch eine geringere Abwärme bei gleicher abs. Energieauskopplung erklärt werden kann.

Am Auslegungspunkt Meßpunkt P004 wird im Sankey-Diagramm (Bild 4.21) und im Wärme-Temperatur-Diagramm (Bild 4.22) der prinzipielle Wärmefluß und die Wärme-Temperaturverteilung gezeigt.

Der Wärmeverlust der einzelnen Anlagenteile (Apparate, Leitungen usw.) ist im Sankey-Diagramm des ADAM nicht aufgeschlüsselt, sondern erscheint als Gesamtverlust mit ca. 5,3 %, wobei bei konventionellen Anlagen die Kondensatwärme als Abwärme mit ca. 1,9 % addiert werden muß.

Durch die Zuordnung der Wärmemengen zum jeweiligen Temperaturniveau im Q/T-Diagramm wird der interne Wärmeaustausch innerhalb des ADAM veranschaulicht. Der vertikale Kurvenverlauf der drei ADAM-Reaktoren läßt deutlich ihre Bauweise als adiabate Reaktoren erkennen.

Die oberen Kurven zeigen den Temperaturverlauf des wärmeabgebenden Mediums, die unteren den des wärmeaufnehmenden Mediums in den Apparaten. Ein idealer Wärmetausch ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Somit gibt die Differenz zwischen durchgezogener und gestrichelter Linie auf der wärmeaufnehmenden Seite Auskunft über das Maß des Wärmeverlustes. Sollte die durchgezogene Linie länger als die gestrichelte sein (negativer Wärmeverlust), so ist dies auf fehlerhafte Meßwerte zurückzuführen.

Eine Abweichung der Kurven der adiabaten Reaktoren von der Vertikalen bedeutet ebenfalls einen Wärmeverlust. Fehlt bei einem Wärmetauscher die untere Kurve (z.B. E206), so liegen dort keine Meßwerte vor.

Die Temperaturverläufe der wärmeaufnehmenden Medien in den Dampferzeugern E201 und E203 sind Hilfskonstruktionen und werden aus den Ein- und Austrittszuständen der Dampftrommel berechnet.

Zu Anfang und Ende jeder Fahrperiode wurde zu Kontrollzwecken der Meßpunkt 1A angefahren. Vergleicht man die Temperaturprofile der Adamreaktoren dieser Fahrpunkte miteinander, so stellt man eine zeitliche Veränderung fest (Bild 4.23).

Beim 1. und 2. Methanisierungsreaktor liegen nur 2 bis max. 3 Meßstellen in der eigentlichen Temperaturanstiegzone. Aufgrund vergleichender Betrachtungen der Meßpunkte untereinander und mit Temperaturprofilen der ADAM I-Reaktoren und Temperaturprofilen von Katalysatortests der UK-Wesseling können die Temperaturkurven abgeleitet werden.

Die Kurve in Bild 4.23 zeigt die Bandbreite der Temperaturkurven des 1. Methanisierungsreaktors aller 1A-Meßpunkte der 1., 2. und 3. Fahrperiode (4580 h Betriebszeit). Das Temperaturprofil des Meßpunktes Q1A1 zu Beginn der vierten Fahrperiode (Kurve 2) ist deutlich verschoben um ca. 40 cm. Nach weiteren 750 h ist es erneut um 20 - 50 cm (Meßpunkt Q1A2, Kurven 3 bis 4) gewandert.

Gegenwärtig werden Proben des Katalysators untersucht sowie Standardaktivitätstests durchgeführt, um die Ursache der Desaktivierung zu ermitteln.

In Bild 4.23 sind die Temperaturprofile des zweiten und des dritten Methanisierungsreaktors aufgetragen.

Kurve 1:	Anfang	1. Fahrperiode, Meßpunkt P01A
Kurve 2:	Ende	3. Fahrperiode, Meßpunkt T1A2
Kurve 3:	Ende	4. Fahrperiode, Meßpunkt Q1A2

Auch hier ist eine deutliche Wanderung der Profile festzustellen, die wie eine Kontrolle ergab, hauptsächlich auf mechanische Zerstörung und Absenkung der Katalysatoren zurückzuführen ist.

Ein Vergleich der Druckverluste der ADAM-Reaktoren ließ ebenfalls eine zeitliche Erhöhung erkennen. In den Bildern 4.24 wurde jeweils der Quotient aus Differenzdruck Reaktor und Austrittsdruck Reaktor über dem Volumenstrom am Austritt des Reaktors aufgetragen.

Beim 1. und 2. Reaktor (Bild 4.24) ist bis zur 4. Fahrperiode eine Steigerung des relativen Druckverlustes festzustellen, während der relative Druckverlust der vierten Fahrperiode unter dem der dritten Fahrperiode liegt. Der relative Druckverlust des dritten Reaktors (Bild 4.24) ist in folgender Reihenfolge steigend:

1. Fahrperiode - 3. Fahrperiode - 2. Fahrperiode - 4. Fahrperiode, wobei sich der relative Druckverlust von der dritten zur vierten Fahrperiode verdoppelte.

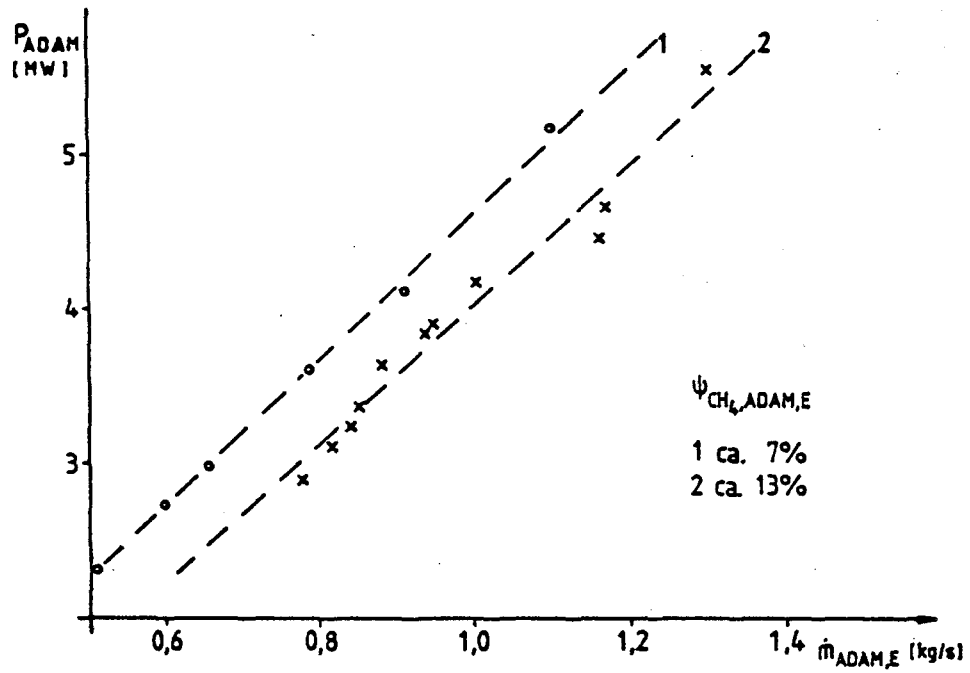


Abb. 4.19: Abhängigkeit der ausgekoppelten Leistung vom Eintrittsmassenstrom

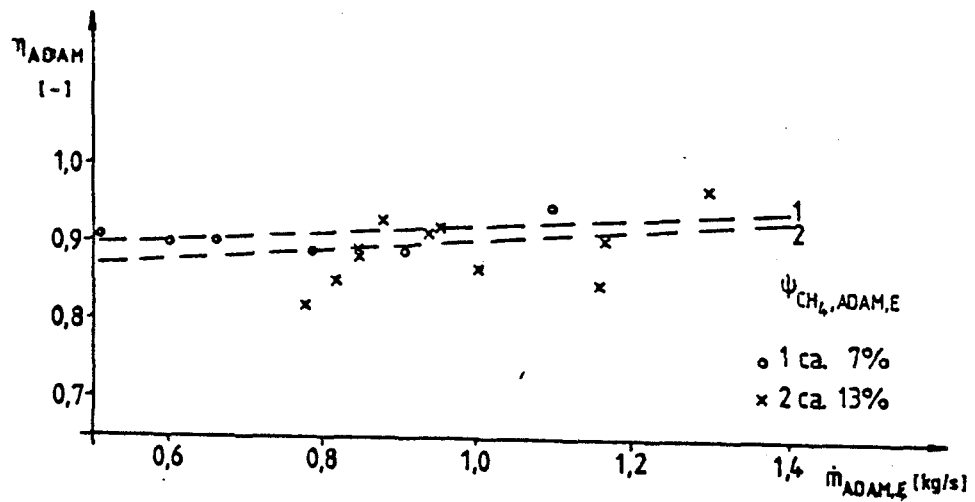


Abb. 4.20: Wirkungsgrad der Wärmeauskopplung in ADAM in Abhängigkeit vom Eintrittsmassenstrom

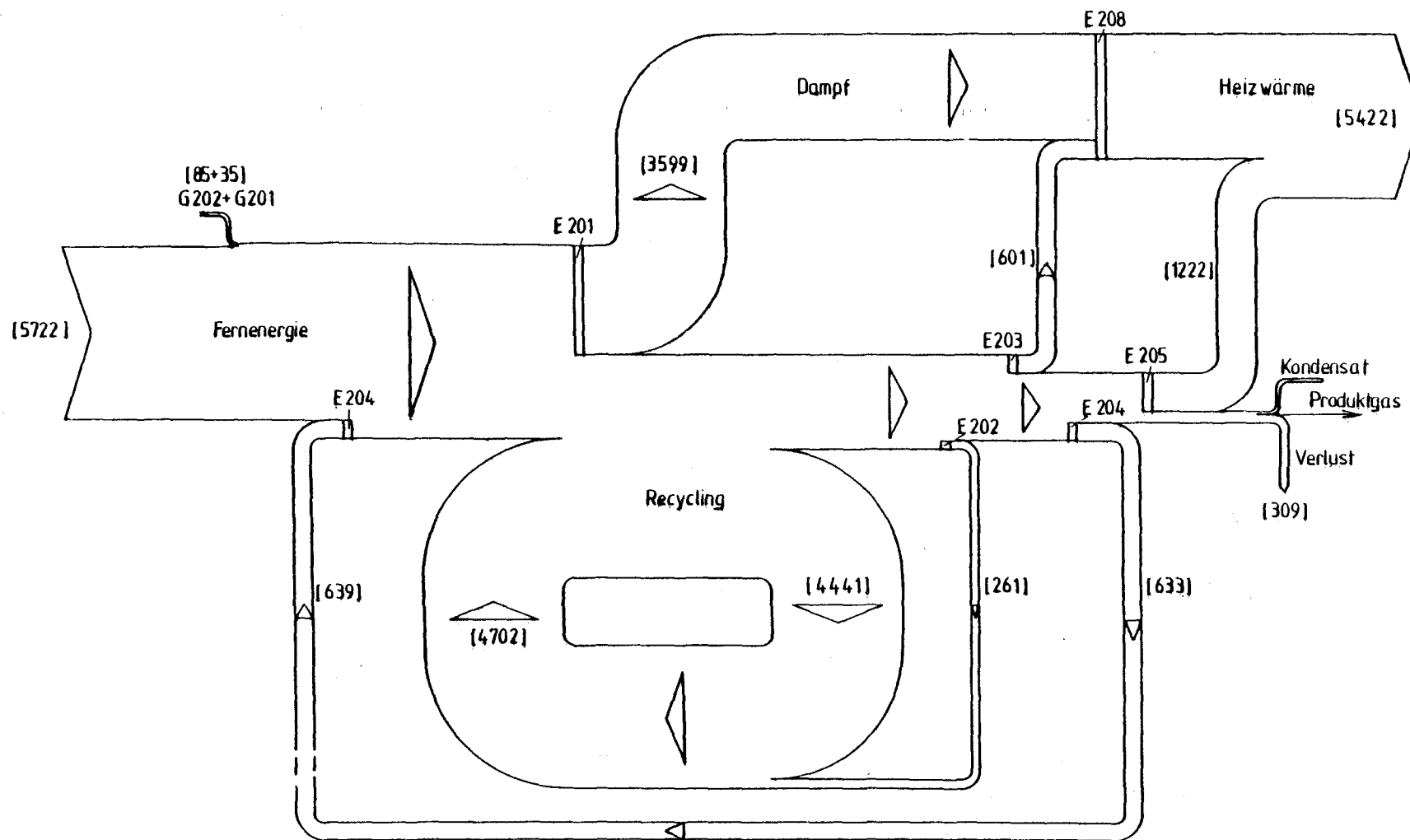
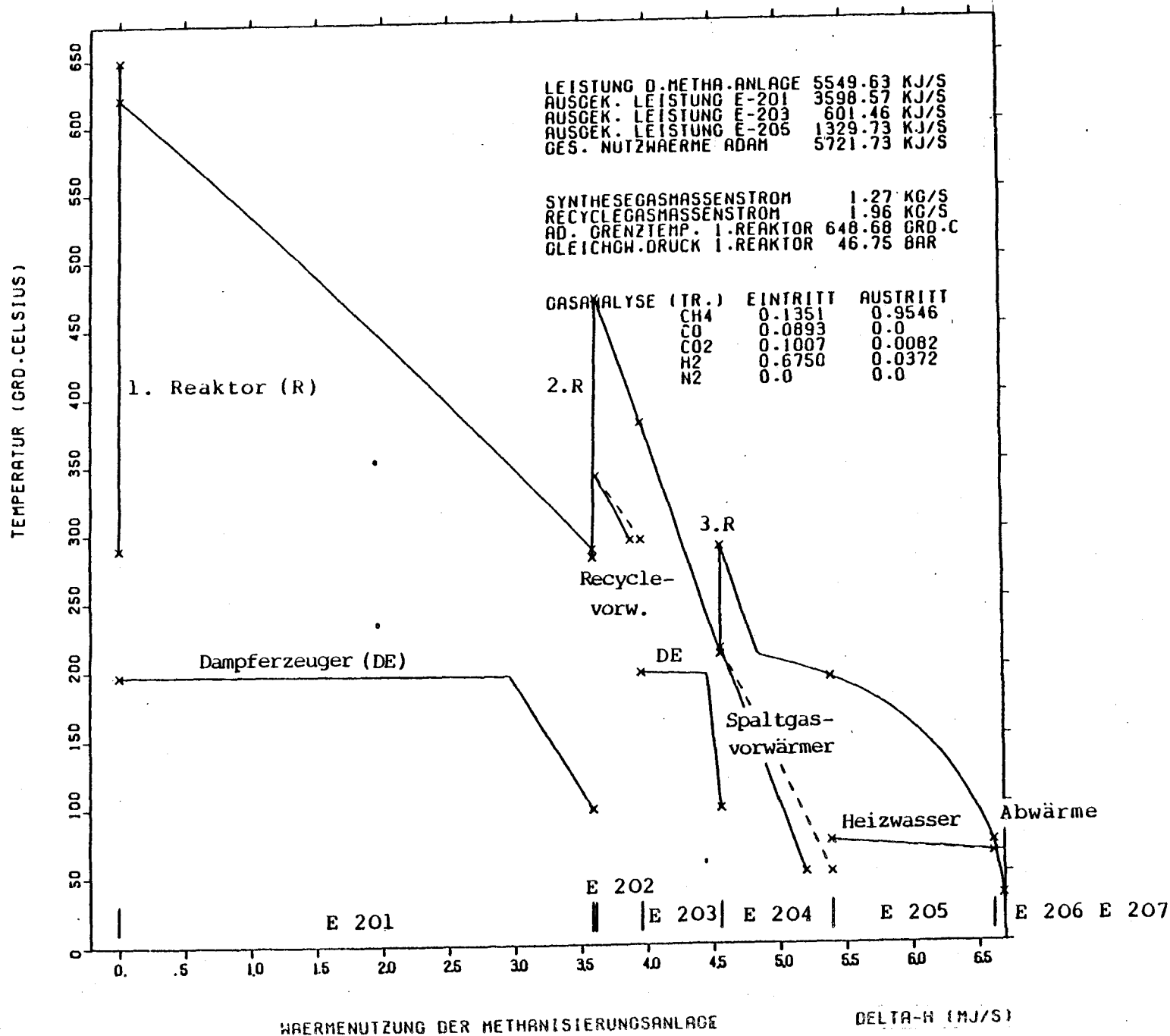


Abb. 4.21: Sankeydiagramm des ADAM II für den Meßpunkt P004

Abb. 4.22: Q/T-Diagramm des ADAM II (Meßpunkt P004)



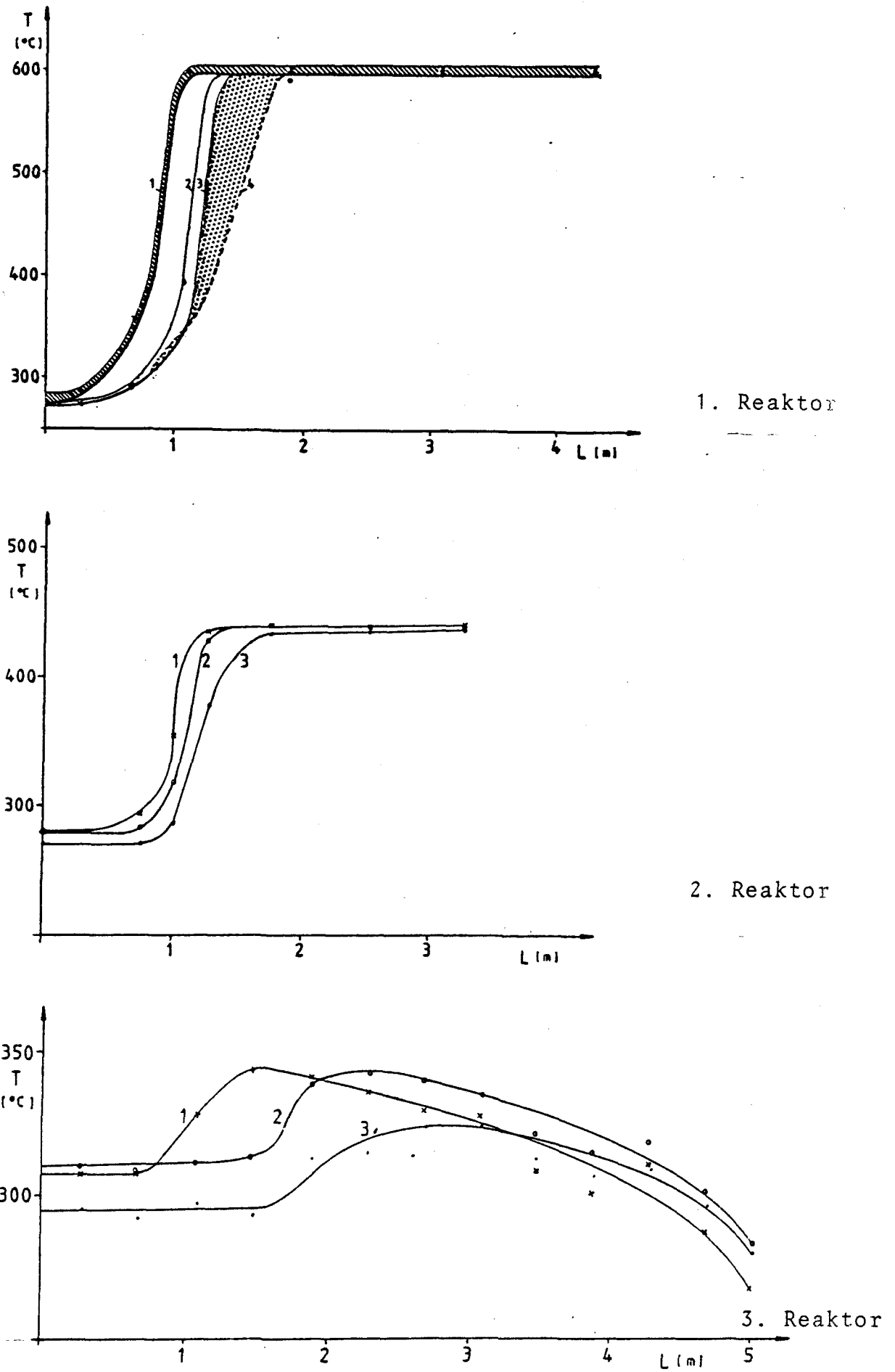


Abb. 4.23: Temperaturprofile der drei ADAM II-Reaktoren

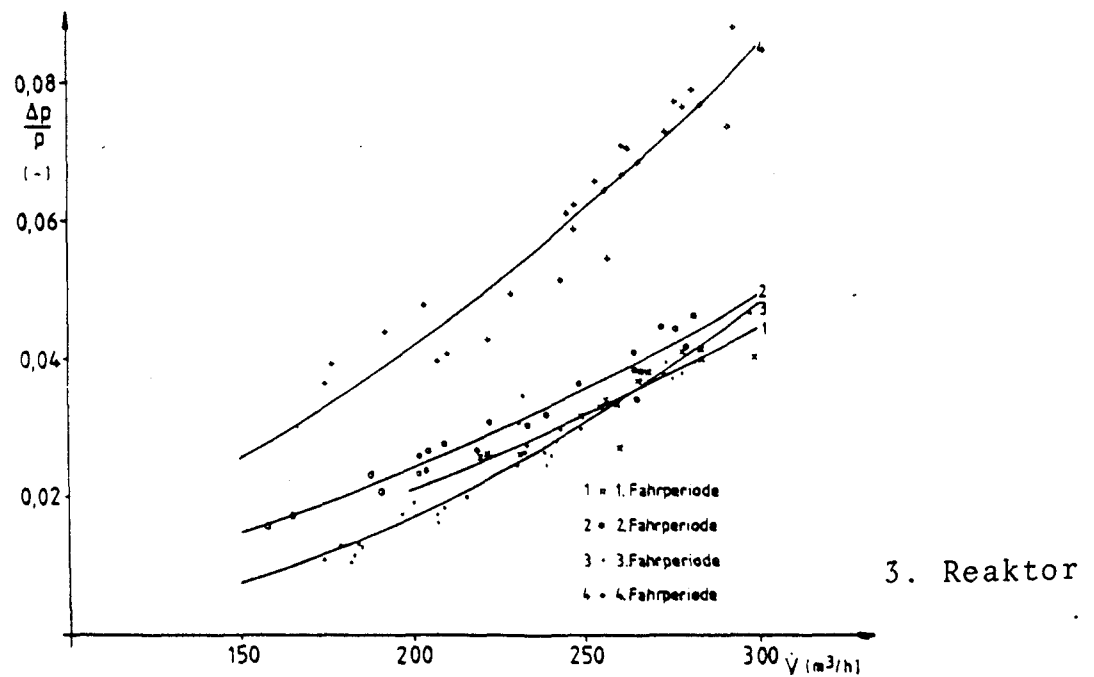
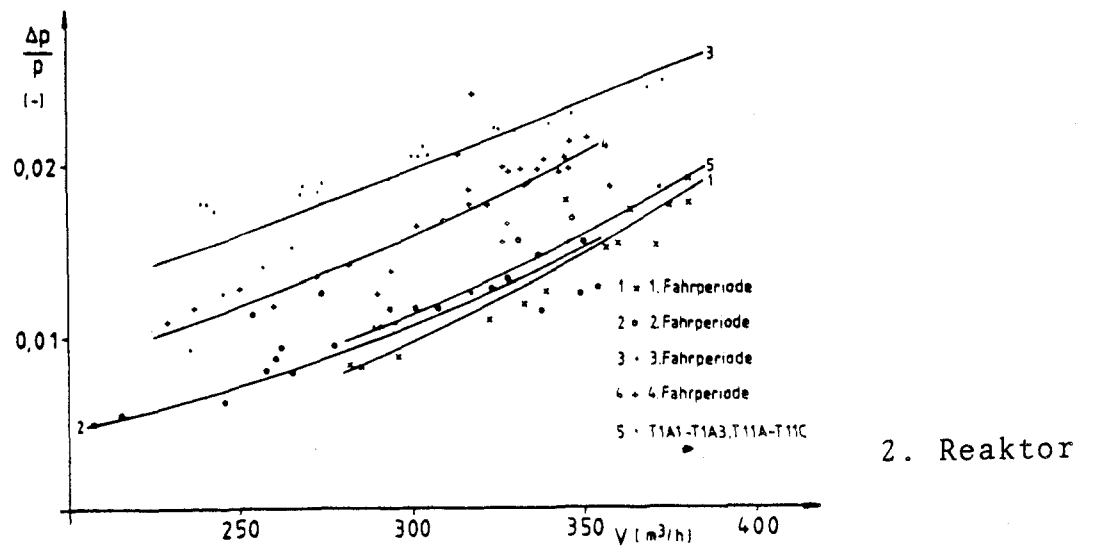
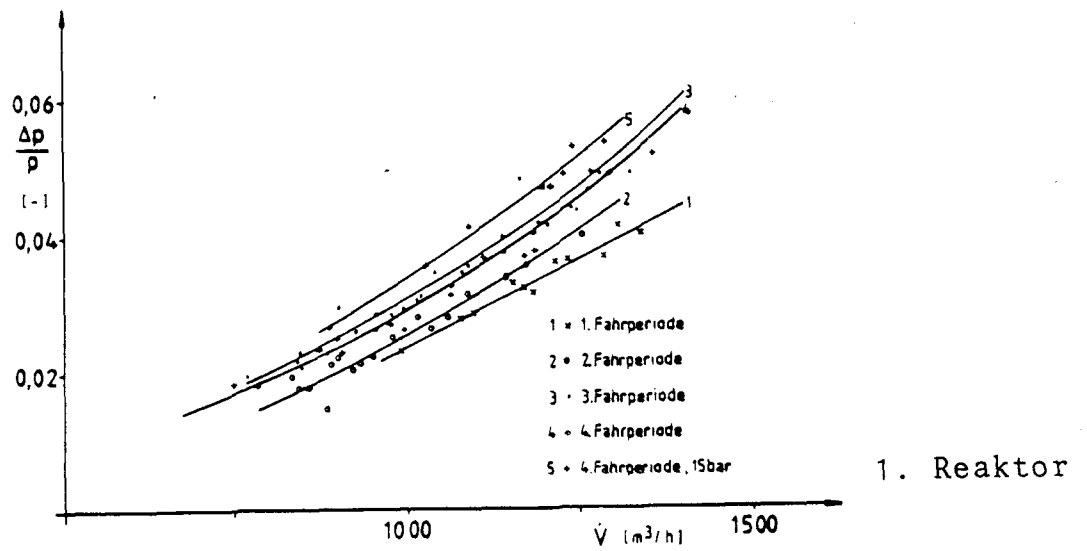


Abb. 4.24: Relative Druckverluste in Abhängigkeit vom Austrittsvolumenstrom der drei ADAM-Reaktoren

5. Zum Programmpunkt 3.8
Untersuchung metallischer Werkstoffe

5.1 Zeitstandversuche

5.1.1 Zeitstandversuche unter HTR-Helium, "ZEMAK II"

Wärmetauschende Apparate einer PNP/NFE-Anlage haben den langen vorgesehenen Einsatzzeiten unter der Einwirkung der Verunreinigungen des Primärkreisgases standzuhalten. Langzeitfestigkeitswerte der metallischen Strukturwerkstoffe müssen deshalb unter simuliertem Helium ermittelt werden. Dazu sind in der KFA Zeitstandprüffelder (ZEMAK) aufgebaut worden, an deren Einsatz sich das Projekt NFE beteiligt.

5.1.1.1 Zielsetzung

Für Zeitstandversuche in HTR-Helium wird mit Mitteln, die dem Projekt NFE zugeordnet werden, das Prüffeld II eingesetzt.

In dem Prüffeld werden unter Temperaturen von 800 bis 950 °C folgende Teilprogramme fortgeführt:

- Zeitstandprogramm der Projekte PNP/NFE mit Grundmaterialien der Legierungen INCOLOY 800 H, NIMONIC 80 A, HASTELLOY X und INCONEL 617,
- Untersuchung von Schweißverbindungen der PNP-Legierungen,
- Zeitstand- und Korrosionsuntersuchungen an Modellschmelzen des Legierungsentwicklungsprogrammes,
- Zeitstanduntersuchungen an Proben, deren Kohlenstoffgehalt von dem spezifizierten Wert abweicht.

5.1.1.2 Stand des Prüffeldes ZEMAK II

Im Berichtszeitraum wurden die Prüfprogramme ohne technische Störungen fortgesetzt.

5.1.1.3 Versuche in simuliertem HTR-Helium

Die Meßdaten von den ZEMAK-Prüffeldern wurden laufend in die Projekt-Datenbank übergeben. In den Mehrprobenmaschinen haben die Versuche in PNP-Standardhelium die folgenden Testzeiten erreicht:

bei 800 °C	35.000 h
" 850 °C	35.000 h
" 900 °C	26.000 h
" 950 °C	28.000 h.

Die Untersuchung der Abhängigkeit des Kriechverhaltens vom Kohlenstoffgehalt wurde fortgesetzt. Eine Reihe von INCONEL 617-Schmelzen mit systematisch abgestuftem Kohlenstoffgehalt ($\approx 0,01$ bis $0,110$ Massen-%) wurde hergestellt und Kriechversuche in den Einzelprobenmaschinen begonnen. Die Versuche wurden bis ca. 1000 h durchgeführt, und der Einfluß des Kohlenstoffgehaltes auf das Primärkriechen und die Kriechgeschwindigkeit im Sekundärbereich ermittelt. Die erste Auswertung zeigt Abb. 5.1.

Es wurden Versuche unter entkohlenden Bedingungen durchgeführt. Die Proben wurden in einer Einzelprobenmaschine mit einer He - 500 μ bar H₂ - 5 μ bar H₂O Testatmosphäre eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen eine starke Abnahme der Kriechfestigkeit in entkohlender Atmosphäre im Vergleich mit Luftversuchen.

Neu entwickelte Legierungen: Die Legierungen stammen aus dem IRW-Programm (Ni - 10 Cr - W - Ti) und aus dem ERANS-Programm (NiCrW mit verschiedenen Zusätzen). Die Zeitstandversuche haben ca. 6000 h erreicht.

Die Untersuchungen der Rißentstehung und -entwicklung durch Korrosion in HTR-Helium und in Luft unter Zeitstandbelastung wurden in einer Doktorarbeit (Autor: Yun) zusammengestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Aussagen wird veröffentlicht /1/.

5.1.1.4 Berichte

/1/ H. M. Yun, P. J. Ennis, H. Nickel, H. Schuster

"The Effect of High Temperature Reactor Primary Circuit Helium on the Formation and Propagation of Surface Cracks", zur Veröffentlichung eingereicht in Journ. Nucl. Mat. (1984)

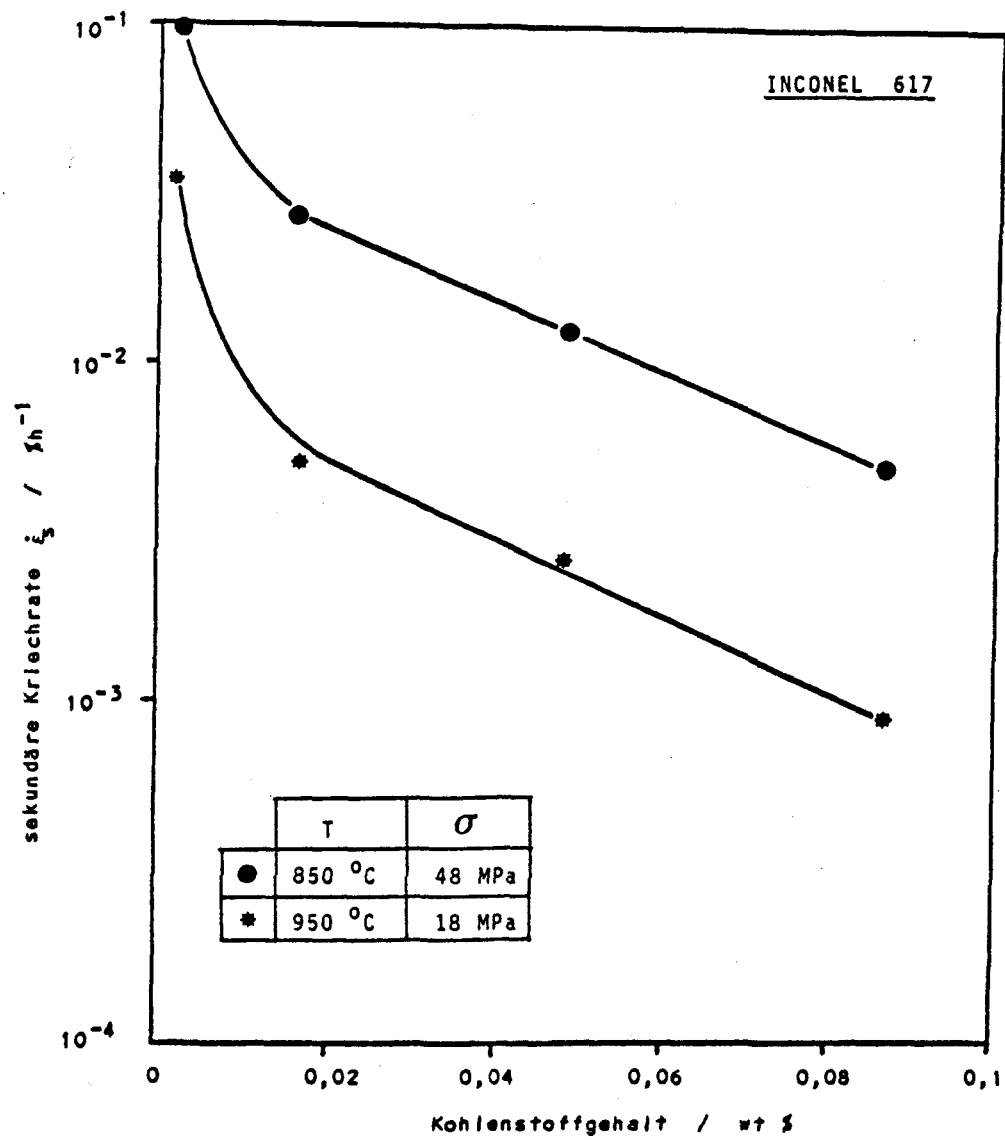


Abb. 5.1: Abhängigkeit der sekundären Kriechrate $\dot{\epsilon}_s$ von der Kohlenstoffkonzentration

5.1.2 Zeitstandversuche im Prozeßgas der Methanreformierung, "ZEMAK III"

5.1.2.1 Zielsetzung

Legierungen, die für Spaltrohre zur Methanreformierung in NPW-Anlagen eingesetzt werden, stehen einerseits unter dem Einfluß des Reaktorheliums, andererseits sind sie einem Prozeßgas ausgesetzt, das aus H_2 , CH_4 , CO , CO_2 und H_2O besteht (Standardprozeßgaszusammensetzung siehe NFE-Bericht I/1978).

Um Daten für die Auslegung prozeßgasführender Komponenten, insbesondere für Spaltrohre zu erhalten, wird im Zeitstandprüffeld ZEMAK III an den für Spaltrohre vorgesehenen Werkstoffen INCOLOY 800 H, HASTELLOY X, NIMONIC 86 und INCONEL 617 bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Intervallen von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Zeitstandverhalten unter Prozeßgas ermittelt.

5.1.2.2 Stand der Versuche

Die Versuche wurden störungsfrei fortgeführt. Bis zum Ende des Berichtszeitraumes wurden max. 27.000 Prüfstunden an INCOLOY 800 H, 18.000 Prüfstunden an HASTELLOY X und NIMONIC 86 und 10.000 Prüfstunden an INCONEL 617 erreicht.

Der in der Projektvereinbarung W 08.02 festgelegte Prüfumfang kann damit für den Werkstoff INCOLOY 800 H als abgearbeitet betrachtet werden. Eine zusammenfassende Darstellung der erzielten Ergebnisse ist für den Abschlußbericht vorgesehen.

5.2 Korrosion in HTR-Helium

Die Auswertung des Korrosionsverhaltens von HTR-Legierungen in reaktorrelevantem Helium soll für den Hochtemperaturbereich gründliche Kenntnisse über Kinetik und Mechanismen der Oxidation und Aufkohlung vermitteln, um hieraus den schädigenden Einfluß der Korrosion abschätzen zu können.

5.2.1 PNP-Hauptkorrosionsversuchsprogramm

In diesem Programm sollen unbelastete Korrosionsproben der Legierungen der PNP-Referenzliste im Temperaturbereich 800 - 950 °C 300, 1000, 3000, 10.000 und ggf. 30.000 h in PNP-Heliumatmosphäre ausgelagert und anschließend nachuntersucht werden. Die KFA ist für die Nachuntersuchungen an den in PNP-Standardhelium ausgelagerten INCOLOY 800 H-Proben zuständig, während die anderen Legierungen bei HRB und GHT/IA untersucht werden.

Die 30.000 h-Auslagerungen sind bei 800 °C abgeschlossen, bei 950 °C sind Versuchszeiten von 23.000 h erreicht worden.

In dem Programm, bei dem Proben der vier PNP-Referenzwerkstoffe direkt am Gaseintritt der Mehrprobenöfen eingebaut wurden, sind bei allen Temperaturen die angestrebten Versuchszeiten von 10.000 h erreicht.

Die Ergebnisse werden demnächst in einem Bericht zusammengefaßt.

5.2.2 Gas/Metall-Wechselwirkungen in PNP-Helium

In dem Einprobenkorrosionsofen mit keramischen Rezipienten wurde eine Reihe von 300 h-Versuchen sowohl mit INCONEL 617 als auch NIMONIC 86 in verschiedenen HTR-Heliumzusammensetzungen durchgeführt, wobei der CO- und CH₄-Partialdruck systematisch variiert wurde /1/.

Die Versuche haben gezeigt, daß das Kohlungsverhalten stark vom CO-Partialdruck des Testgases bestimmt wird (Abb. 5.2).

Der Bedeutung der Korrosionsuntersuchungen in HTR-Helium gemäß, werden auch Versuche längerer Dauer unter genau kontrollierter Gaszusammensetzung durchgeführt. Dazu wurden in den Prüffeldern ZEMAK II und IV insgesamt fünf Öfen mit keramischen Rezipienten ausgerüstet.

Erste Ergebnisse von Versuchen mit Auslagerungszeiten bis 2000 h in PNP-He-
lium sowie in Gas mit erhöhtem CO-Partialdruck sind in Technischen Notizen
zusammengestellt worden /2, 3/.

In einer Reihe von Kurzzeitversuchen wurde der Einfluß der Strömungsrate und
des Systemdrucks auf die Korrosionsraten untersucht. Die Ergebnisse sind eben-
falls in einer Technischen Notiz bekanntgegeben worden /4/.

Mit ersten Versuchen in simuliertem Zwischenkreislaufhelium ($p_{H_2O} = 4000$,ubar;
 $p_{H_2} = 450$,ubar) sollte überprüft werden, ob in dieser Atmosphäre mit hohem
Feuchtegehalt eine Entkohlung der PNP-Werkstoffe auftritt. Die Versuche mit
Auslagerungszeiten von 100, 300 und 475 h bei 900°C zeigten jedoch bei den
Werkstoffen INCONEL 617, NIMONIC 86 und HASTELLOY X keinerlei Entkohlung /5/.

Um diesen Unterschied zum Verhalten in PNP-ähnlichen Gasgemischen zu klären,
wurde untersucht, ab welchem Wasserdampfdruck bei einem konstanten Wasser-
stoffpartialdruck von 300 ,ubar Entkohlung auftritt. Die Messungen ergaben,
daß für $p_{H_2O} \geq 100$,ubar eine Oxidschicht aufgebaut wird, die Kohlungsreak-
tionen verhindert /6/.

5.2.3 Berichte

- /1/ W. J. Quadakkers
KFA-IRW-IB-12/83, Sept. 1983

- /2/ W. J. Quadakkers
KFA-IRW-TN-25/84, März 1984

- /3/ W. J. Quadakkers
KFA-IRW-TN-24/84, März 1984

- /4/ J.-P. Pfeifer
KFA-IRW-TN-17/84, Januar 1984

- /5/ W. J. Quadakkers
KFA-IRW-TN-115/83, Sept. 1983

- /6/ J.-P. Pfeifer
KFA-IRW-TN-26/84, März 1984

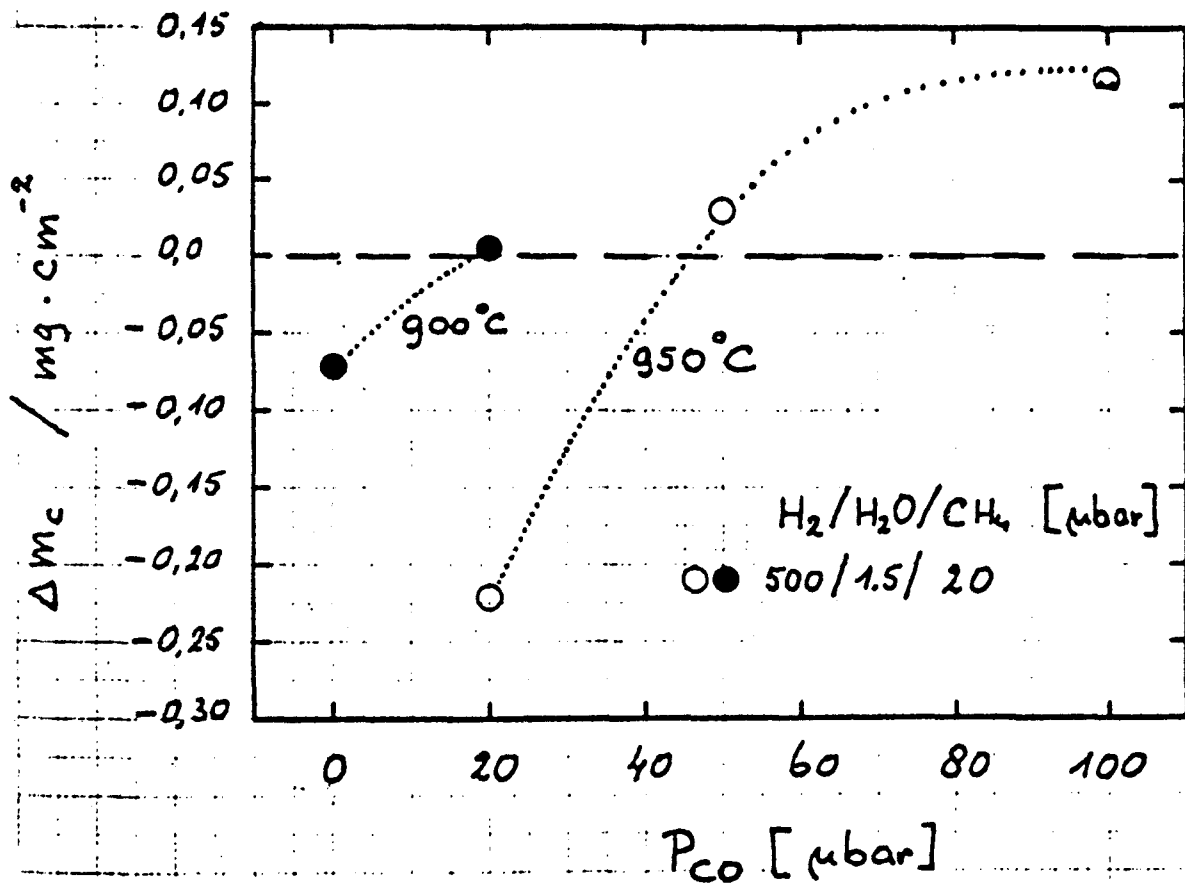


Abb. 5.2: Änderung des C-Gehaltes (Δm_c) von INCONEL 617 (Charge ACY) nach 3000 h Auslagerung in HTR-Helium mit verschiedenen CO-Partialdrücken bei 900 und 950 °C

5.3 Plastoermüdung

5.3.1 Zielsetzung

Eine für die Auslegung der wärmetauschenden Komponenten entscheidende Werkstoffbelastung sind die Dehnungswechsel, die durch Temperatur- und Leistungszyklierungen aufgeprägt werden.

Zur Ermittlung der Werkstoffschädigung durch diese Beanspruchungsart sind zunächst isotherme Dehnungswechselversuche, die bis in den plastischen Bereich führen, durchzuführen.

In der KFA wurden 2 Prüfsysteme für diese Versuche aufgebaut (FATIMAK I und II), wobei das zweite (noch ohne Probenwärmungs-Einrichtung) zunächst überwiegend für Zugversuche, die das Zeitstandprogramm begleiten, eingesetzt wird.

5.3.2 Stand der Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum

Die 1cf-Versuche an INCOLOY 800 H mit Dehnungsabgriff auf dem parallelen Probenenschaft wurden durch Stichprobenversuche zum Temperatureinfluß auf die Anrißwechselzahlen N_A und die Sättigungsspannungen ergänzt. In Abb. 5.3 sind die Anrißwechselzahlen N_A als Funktion der Dehngeschwindigkeit aufgetragen.

Bemerkenswert sind die Wiederanstiege der N_A -Zahlen bei $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{ 1/sec}$ und 850°C und ebenso bei $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und 950°C gegenüber 850°C , die sich bei den Versuchen mit der Dehnbreite 0,6 % ergaben.

Abb. 5.4 zeigt die Abhängigkeit der Spitzenspannungen beim 200. Zyklus, $\sigma_{Z 200}$ von der Temperatur und der Dehngeschwindigkeit. Die Darstellung in logarithmischen Achsen wurde gewählt, weil sich die Abhängigkeiten $\sigma_{Z 200}$ vs. $\dot{\epsilon}$ und $\sigma_{Z 200}$ vs. T für die gemessenen Werte durch Potenzfunktionen gut anpassen lassen. Aus dem Diagramm lassen sich die ungefähren Höhen der Spitzenspannungen innerhalb der gemessenen Temperatur- und Dehngeschwindigkeitsbereiche bei Dehnbreiten von 0,6 % ablesen. Die Spitzenspannungen sind von Interesse bei der Bewertung von Kriech-Ermüdungs-Wechselwirkungs-Hypothesen.

Es wurden Rechnungen durchgeführt, mit denen versucht wurde, auf der Basis von Zeitstanddaten das Hystereseverhalten von INCOLOY 800 H in den Ermüdungsversuchen nachzubilden. Dazu wurden die Beschreibungen des Kriechverhaltens nach Norton und nach Li verwendet. Es zeigte sich, daß

- mit diesen einfachen Formalismen keine ausreichend genaue Wiedergabe der Hysteresekurven möglich ist; insbesondere wird das Verfestigungs- oder Entfestigungsverhalten nicht gut wiedergegeben;
- Zeitstanddaten mit hohen Spannungen nicht in ausreichender Menge und Detaillierungsgrad vorliegen.

Hier werden die Arbeiten mit besonderer Intensität fortgesetzt.

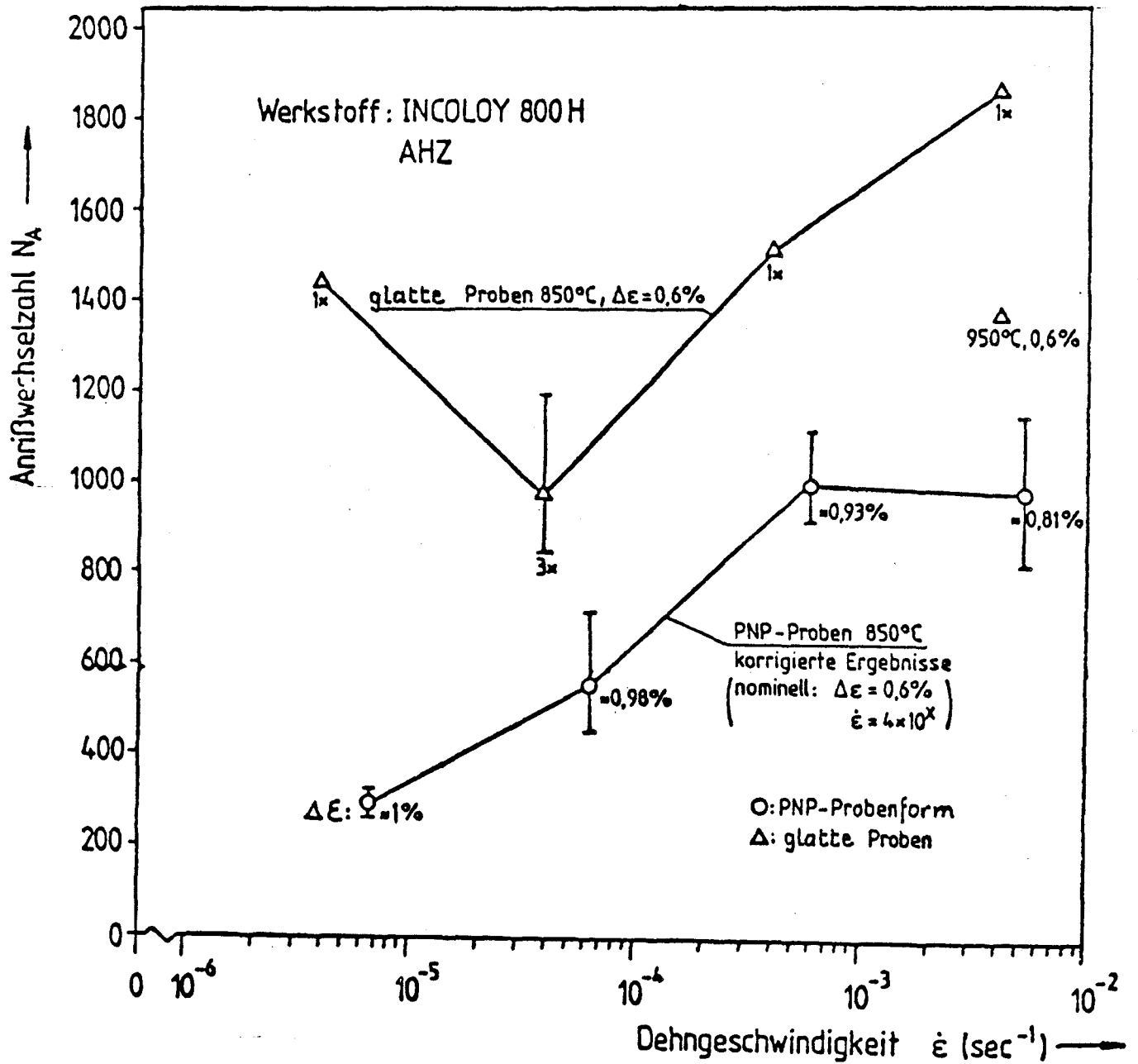


Abb. 5.3: Anrißwechselzahlen N_A als Funktion der Dehngeschwindigkeit gemessen an PNP-Proben und glatten Proben zum Vergleich

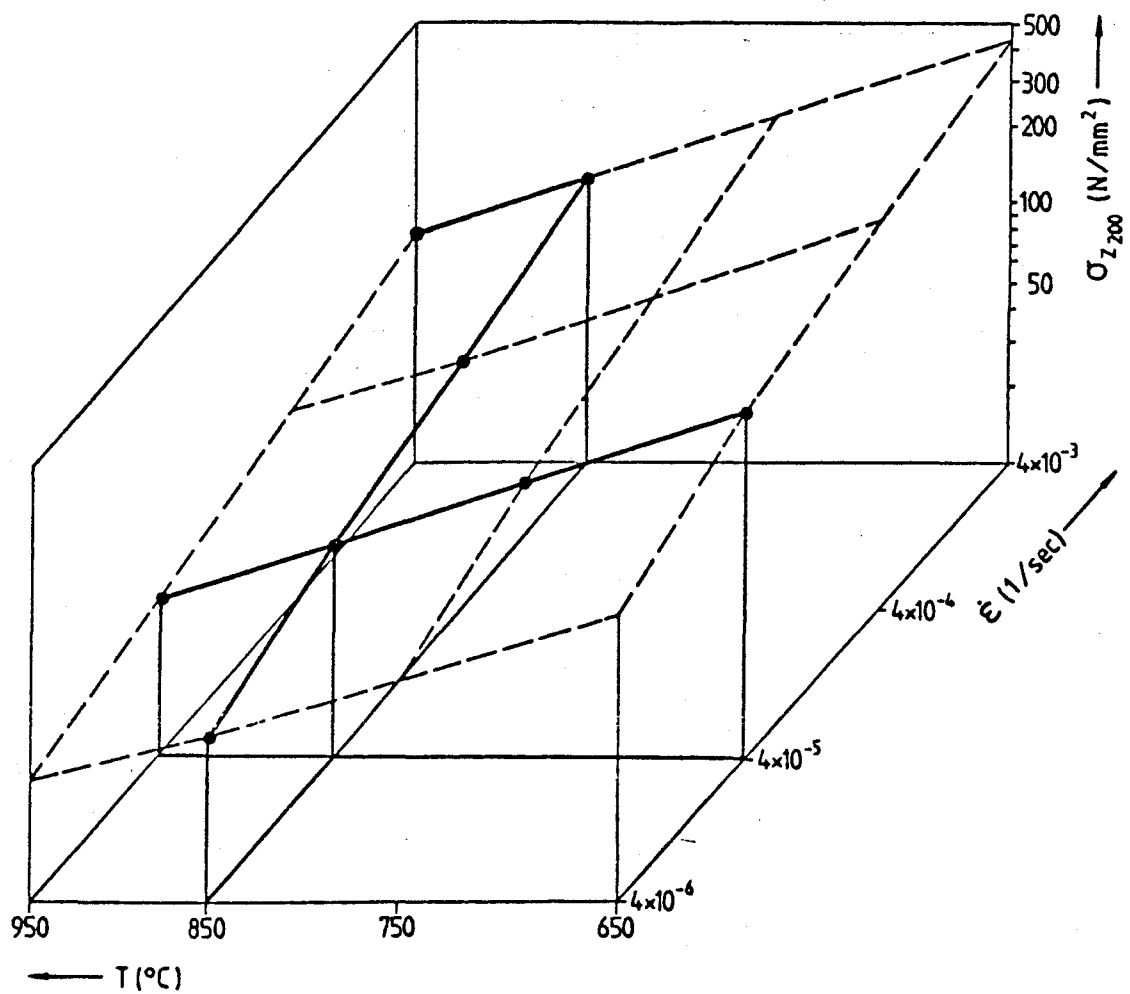


Abb. 5.4: Spitzenspannungen σ_{z200} als Funktion von $\dot{\epsilon}$ und T bei $\Delta \epsilon = 0,6 \%$ (in logarithmischer Darstellung)

- Meßpunkte
- interpoliert
- extrapoliert (zeichnerisch)